

SÉRIE A, 1144

N^o D'ORDRE :

2002

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert KIRRMANN

Agrégé-préparateur à l'École Normale Supérieure.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES α -BROMÉES ET
QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Juin 1928 devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président.*

R. LESPIEAU..... } *Examineurs.*

A. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

SÉRIE A, 1144

N° D'ORDRE :

2002

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. Albert KIRRMANN

Agrégé-préparateur à l'École Normale Supérieure.

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES α -BROMÉES ET
QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Juin 1928 devant la Commission d'examen.

MM. J. PERRIN..... *Président.*

R. LESPIEAU..... } *Examineurs.*

A. JOB..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1928

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyens honoraires.. P. APPELL, M. MOLLIARD.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX. H. LEBESGUE.
V. BOUSSINESQ. A. FERNBACH.
A. JOANNIS. A. LEDUC.
H. LE CHATELIER.

Professeurs { EMILE PICARD..... Analyse supér. et algèbre supérieure.
G. KOENIGS..... Mécanique physique et expérimentale.
E. GOURSAT..... Calcul différentiel et calcul intégral.
P. JANET..... Electrotechnique générale.
F. WALLERANT... Minéralogie.
H. ANDOYER..... Astronomie.
P. PAINLEVÉ..... Mécanique anal. et mécanique céleste.
GABRIEL BERTRAND Chimie biologique.
M^{me} P. CURIE..... Physique générale et radioactivité.
M. CAULLERY..... Zoologie (Evolution des êtres organisés)
G. URBAIN..... Chimie minérale
ÉMILE BOREL..... Calcul des probabilités et phys. mathém.
L. MARCHIS..... Aviation.
JEAN PERRIN..... Chimie physique.
RÉMY PERRIER.... Zoologie (Enseignement P. C. N.).
H. ABRAHAM..... Physique.
M. MOLLIARD..... Physiologie végétale.
E. CARTAN..... Géométrie supérieure.
L. LAPICQUE..... Physiologie générale.
E. VESSIOT..... Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON..... Physique générale.
J. DRACH..... Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY... Physique.
CHARLES PÉREZ... Zoologie.
LÉON BERTRAND... Géolog. structurale et géolog. appliquée
R. LESPIEAU..... Théories chimiques.
E. RABAUD..... Biologie expérimentale.
P. PORTIER..... Physiologie comparée.
E. BLAISE..... Chimie organique.
P.-A. DANGEARD... Botanique.
P. MONTEL..... Mécanique rationnelle.
P. WINTREBERT... Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ..... Biologie maritime.
G. JULIA..... Mathématiques générales.
A. JOB..... Chimie générale.
A. MAILHE..... Etude des combustibles.
L. LUTAUD..... Géogr. physique et géol. dynamique.
EUGÈNE BLOCH... Physique théorique et phys. céleste.
HENRI VILLAT... Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB..... Géologie.
P. PASCAL..... Chimie appliquée.



E. HÉROUARD .. Zoologie.	E. DARMOIS..... Physique.
E. PECHARD.... Chimie (Ens. P. C. N.).	G. BRUHAT..... Physique.
V. AUGER Chimie analytique.	H. MOUTON..... Chimie physique.
M. GUICHARD... Chimie minérale.	L. JOLEAUD..... Paléontologie.
A. GUILLET.... Physique.	M. JAVILLIER... Chimie biologique.
C. MAUGUIN... Minéralogie.	A. DUFOUR..... Physique (P. C. N.).
L. BLARINGHEM Botanique.	F. PICARD..... Zoologie (Evolution des êtres organisés).
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.	ROBERT-LÉVY ... Zoologie.
A. DEREIMS.... Géologie.	L. DUNOYER..... Optique appliquée.
R. DONGIER ... Physique du globe.	A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY..... Calcul diff. et int.	A. DEBIERNE..... Radioactivité.
H. BENARD..... Physique (P. C. N.).	

Secrétaire..... DANIEL TOMBECK.

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MONSIEUR LESPIEAU

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES α -BROMÉES ET QUELQUES-UNS DE LEURS DÉRIVÉS

Par Albert KIRRMANN

INTRODUCTION

Parmi les problèmes expérimentaux qui nous semblent le plus correspondre à l'état actuel de la chimie organique pure, celui que nous offre l'influence réciproque de deux ou de plusieurs fonctions réunies dans une même molécule, doit tenir une place importante.

Le prodigieux essor de la chimie organique dans la seconde moitié du siècle passé a conduit au point de vue expérimental à deux résultats principaux : on a créé des méthodes de synthèse d'une fécondité inépuisable et l'on a analysé, en partant de corps naturels ou synthétiques, les propriétés des principales fonctions.

Au point de vue théorique, ces résultats ont conduit à l'établissement définitif du système des formules développées. L'enchaînement des atomes étant ainsi établi, il reste à approfondir les relations plus délicates que celles qu'expriment un peu trop schématiquement les liaisons de valence.

La première étape est une étude convergente en ce sens que, pour créer une fonction et établir les liaisons des atomes

dans son groupement fonctionnel, on commence par étudier les propriétés communes à tous les corps d'un même groupe, Mais ce résultat acquis, il deviendra beaucoup plus fécond de changer de point de vue et de faire une étude divergente en consacrant son attention aux différences souvent subtiles, quelquefois manifestes, que présentent les composés de fonction identique. De même que les propriétés générales conduisent aux formules développées, leurs fluctuations individuelles sont le principal moyen d'investigation pour pénétrer davantage les influences atomiques et la statique intramoléculaire. Il s'agit en somme de faire ce que l'on pourrait appeler de la « chimie comparée ». Pour cela il convient essentiellement d'établir et de comparer les variations que provoque, dans les propriétés types d'une fonction donnée, la présence d'une deuxième fonction dans la même molécule. Ce sont des relations dans ce genre que Louis Henry envisage, lorsqu'il parle de « solidarité fonctionnelle ».

Mes recherches ont été entreprises dans cet état d'esprit. Bien qu'elles soient loin d'avoir atteint effectivement le but, même dans le domaine restreint auquel je me suis limité, elles marquent au moins une tendance dans cette direction. Si j'ai pu travailler efficacement, c'est grâce à mon maître, M. Lespieau, auquel je dois une vive reconnaissance pour m'avoir offert toutes les ressources de son laboratoire, pour m'avoir guidé et encouragé à travers toutes les difficultés du sujet.

Pour qu'une pareille étude puisse être menée à bout avec quelques chances de succès, deux conditions sont requises : les deux fonctions étudiées doivent posséder une assez grande aptitude réactionnelle, pour qu'elles se prêtent à de nombreuses transformations chimiques, et les composés envisagés doivent être assez accessibles pour qu'on dispose de quantités suffisantes de matière.

Les fonctions *bromure* et *aldéhyde* présentent de nombreuses réactions fort classiques, et avec leur présence

simultanée la première condition se trouve facilement réalisée. La deuxième l'était moins. En effet, les aldéhydes bromés sont bien peu connues jusqu'ici. J'ai pu mettre au point une méthode de préparation qui est très générale et qui, en pratique, rend un terme au moins de la série très facilement accessible.

Je commencerai ce mémoire par un exposé purement descriptif des résultats auxquels je suis arrivé. J'y indiquerai d'abord la préparation des aldéhydes α -bromés et ensuite leurs réactions. Celles-ci seront classées conformément aux considérations générales qui précèdent : les réactions de l'une des fonctions, puis celles de l'autre, et enfin celles où les deux fonctions interviennent simultanément.

Dans une deuxième partie, j'essayerai d'interpréter ces réactions.

Finalement je donnerai les détails des expériences qui ainsi n'alourdiront pas l'exposé d'ensemble.

Il ne m'a pas paru utile de faire un historique du sujet. Je me contenterai d'indiquer à leur place les résultats précédemment acquis.

PREMIÈRE PARTIE

EXPOSÉ DES RÉSULTATS

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES α -BROMÉES

1. La méthode.

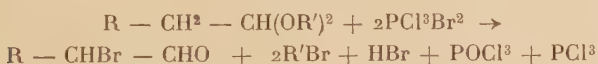
La bromuration directe des aldéhydes de la série grasse fournit bien des produits substitués en α , mais c'est dans des conditions très mauvaises. Nef a obtenu ainsi le bromo-propenal (*Ann. Liebig*, 335, 1904, p. 264), mais il est loin de l'avoir eu pur. Mes propres essais effectués sur l'œnanthol ne m'ont également donné qu'un produit impur avec de mauvais rendements, bien que cette aldéhyde absorbe le brome à 0° avec décoloration instantanée, échauffement de la masse et absence de dégagement d'acide bromhydrique, exactement comme ferait un carbure éthylénique.

Les résultats semblent meilleurs quand on s'adresse non pas aux aldéhydes elles-mêmes, mais à certains de leurs dérivés. Franke (*Monatshefte*, 21, 1900, p. 205, 210, 1128; *Ann. Liebig*, 351, 1907, p. 423) a réussi à bromer dans de bonnes conditions les formes para des aldéhydes propylique et isobutylique. Il décrit les deux trimères bromés et obtient leur dépolymérisation par la chaleur, mais n'indique aucune constante physique des monomères qu'il en a tirés. Il ne semble pas que cette méthode, excellente pour les premiers termes, soit d'une grande généralité. Les homologues supé-

rieurs ne forment pas avec la même facilité des polymères réversibles. Dès lors la méthode devient inapplicable. Il ne semble d'ailleurs pas qu'elle ait rendu le bromo-éthanal plus accessible. Franke ne l'a pas obtenu pur et Freundler ayant également bromé la paraldéhyde (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 1, 1907, p. 71) n'a effectivement isolé que l'acétal bromé.

Ce sont les acétals qui m'ont permis d'arriver au but. Encore ne les ai-je pas attaqués par le brome directement, mais par le chlorobromure de phosphore PCl_3Br^2 . Ce produit est instable et en pratique il n'existe guère qu'à basse température, sous forme cristallisée. A température ordinaire, il est déjà partiellement dissocié en PCl_3 et Br^2 , de sorte que l'on a en somme affaire à du brome à l'état naissant. D'autre part les hydracides qui se trouvent obligatoirement présents, sont les agents classiques de la formation ou de la décomposition des acétals. On a donc aussi l'aldéhyde à l'état naissant.

Les deux actions, substitution du brome et retour à la fonction aldéhyde libre, se font simultanément et il se forme d'emblée l'aldéhyde α -bromée. Le radical alcoolique de la fonction acétal se retrouve sous forme de bromure. La réaction principale s'exprime par conséquent par l'équation suivante :



La décomposition de l'acétal ne semble pas subordonnée à la substitution. En effet, on retrouve toujours de l'aldéhyde libre à la fin de la réaction, alors que souvent on ne peut pas mettre en évidence de l'acétal restant.

Afin de montrer la généralité de la réaction, je l'ai utilisée pour arriver aux dérivés α -bromés des aldéhydes :

propionique,
butyrique,
valérique normale,

isovalérique,
caproïque,
œnanthylrique,

dont seule la première avait été bromée jusqu'ici.

La méthode est pratiquement applicable à partir de C⁴ et donne des rendements satisfaisants à partir de C⁵. Pour les premiers termes, et surtout pour l'aldéhyde propionique, les rendements sont très mauvais. Puisque d'autre part les aldéhydes bromées assez volatiles sont insupportablement lacrymogènes, je n'ai pas poursuivi leur étude, mais j'ai effectué la grande majorité de mes expériences avec l'œnanthol qui a le double avantage d'être facilement accessible et de donner un produit supportable. Pour ce terme les rendements, toujours voisins de 70 o/o ont quelquefois même dépassé ce chiffre.

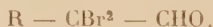
2. Les réactions secondaires.

J'ai observé deux réactions secondaires :

1^o La stabilité relativement élevée des acétals à chaîne carbonée courte donne lieu à la formation d'acétals substitués pour les premiers termes. J'ai ainsi pu isoler les méthylacétals α -bromopropionique et butyrique :



2^o La substitution peut aller plus loin et donner lieu à la formation d'aldéhydes dibromées :



J'ai isolé dans trois cas de tels produits : les aldéhydes dibromobutyrique, dibromovalérique et dibromœnanthylrique.

Sans avoir étudié de près leur structure, je suppose que les deux atomes de brome se trouvent en position α , puisque leurs points d'ébullition sont de 15^o à 20^o seulement plus

élevés que ceux des dérivés monobromés. Or, on sait que l'accumulation des fonctions en un point de la molécule, est un facteur de volatilité.

Je n'ai pas pu approfondir l'étude de ces aldéhydes dibromées qui sont pourtant dignes d'intérêt. Voici cependant quelques observations que j'ai faites sur elles.

1° Elles donnent facilement une combinaison bisulfittique.

2° Le brome n'entre pas facilement en réaction. Après ébullition avec de l'hydrate de plomb en suspension dans l'eau, on retrouve une partie importante de l'aldéhyde dibromo-valérique inaltérée.

3° Ces dibromures, difficiles à purifier, se présentent sous forme d'un liquide franchement jaune. Une purification par l'intermédiaire de la combinaison bisulfittique ne supprime pas la coloration. Par contre, celle-ci s'atténue avec le temps, mais pour reparaitre aussitôt, dès qu'on soumet le produit à une nouvelle distillation. Ce sont les têtes de distillation qui présentent la coloration la plus intense.

Ces phénomènes, qui font songer à la couleur jaune des α -dicétones, ne sont certainement pas dus à une impureté fortuite. Il s'agit ou bien de l'existence de deux formes du même corps ou bien de la formation facile, ou même réversible, d'un nouveau corps par altération chimique des dibromo-aldéhydes.

3. Les matières premières.

Les acétals employés ont en général été dérivés de l'alcool méthylique. A titre d'exemple j'ai en outre opéré sur un acétal éthylique qui se prête également à la réaction. Ces acétals se font facilement et avec de bons rendements à partir des aldéhydes elles-mêmes lorsque celles-ci sont accessibles. Il n'est cependant pas indispensable de passer par elles. On peut, en effet, obtenir les acétals directement par action de l'éther de Kay sur les magnésiens :



Parmi les acétals que j'ai été amené à préparer, plusieurs sont nouveaux, d'autres n'étaient que très mal connus.

Acétals nouveaux :

méthylacétal butylique,

méthylacétal hexylique,

méthylacétal heptylique,

éthylacétal amylique.

Ces corps donnent lieu à une remarque intéressante : leurs densités semblent à peu près indépendantes de la longueur de la chaîne. Celles-ci sont, en effet, très voisines de 0,846 à 18°. Cette valeur ne doit donc pas être éloignée de la densité limite vers laquelle tendent toutes les séries homologues lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente indéfiniment. Kaufmann (*Zeitschr. f. Electrochemie*, 25, 1919, p. 343) trouve par extrapolation une valeur un peu plus élevée ($d_{\infty}^{20} = 0,861$).

4. Propriétés des aldéhydes α -bromées.

Toutes ces aldéhydes sont des corps liquides parfaitement incolores. Elles ne se solidifient pas dans la neige carbonique.

Leur odeur est à la fois piquante et écœurante. Les premiers termes sont horriblement lacrymogènes. Il suffit de déboucher pendant un instant le flacon qui les contient pour en sentir aussitôt l'effet sur les muqueuses des yeux et du nez. Même le bromo-hexanal est encore lacrymogène. Il faut arriver à la chaîne de sept atomes de carbone pour que cette propriété disparaisse, au moins à froid. Le bromo-céanthol n'a plus qu'une odeur écœurante et se trouve être assez maniable.

Leurs indices de réfraction pour la raie D et leurs densités sont consignés dans le tableau ci-contre. Leurs réfractions moléculaires, calculées avec les chiffres d'Eisenlohr, présen-

tent une légère exaltation, d'environ 0,5. Cette exaltation est bien due à la nature des fonctions puisque le bromo-œnanthol dont j'ai préparé de grandes quantités, et que j'ai pu purifier à loisir, la présente toujours.

	Ebullition	Densité	Indice	Température	Réfraction moléculaire	
					trouvée	calculée
$\text{CH}^3\text{CHBrCHO}$	109°-110° sous 760 mm.	1,592	1,4813	20°	24,50	23,83
$\text{C}^2\text{H}^5\text{CHBrCHO}$	52 - 54 » 80 »	—	—	—	—	—
n — $\text{C}^3\text{H}^7\text{CHBrCHO}$	33 » 15 »	1,469	1,4683	20	28,59	28,45
n — $\text{C}^3\text{H}^7\text{CHBrCHO}$	49 » 12 »	1,368	1,4640	20	33,28	—
iso — $\text{C}^3\text{H}^7\text{CHBrCHO}$	43 - 44 » 14 »	1,353	1,4610	21	33,45	33,07
n — $\text{C}^4\text{H}^9\text{CHBrCHO}$	63 » 11 »	1,292	1,4630	21	38,16	37,69
n — $\text{C}^5\text{H}^{11}\text{CHBrCHO}$	80 » 11 »	1,239	1,4623	19	42,84	42,31

Toutes ces aldéhydes brunissent avec le temps, mais d'autant moins vite, qu'elles sont plus pures. Ainsi, j'ai pu conserver du bromo-œnanthol pendant trois mois sans qu'il jaunisse sensiblement. L'hydroquinone, employée à raison d'un décigramme pour 5 cm³, n'a pas d'influence appréciable.

CHAPITRE II

LES RÉACTIONS NORMALES

A. — RÉACTIONS DE LA FONCTION ALDÉHYDE

Ces composés présentent les réactions caractéristiques de la fonction aldéhyde.

Toutes donnent avec facilité une combinaison bisulfite. Le bromo-œnanthol en particulier, dilué de son volume d'éther, s'échauffe jusqu'à produire l'ébullition de son solvant, lorsqu'on ajoute la solution concentrée de bisulfite de soude.

On peut récupérer l'aldéhyde en décomposant la combinaison par de l'acide sulfurique dilué. Il suffit de chauffer légèrement au bain-marie.

Toutes ces aldéhydes colorent facilement le réactif de Schiff. Le bromo-œnanthol donne une teinte d'un bleu violacé.

L'azotate d'argent ammoniacal est aisément réduit à chaud, de même la liqueur de Fehling.

J'ai pu facilement obtenir et identifier quelques dérivés de la fonction aldéhyde, provenant soit de l'action de l'hydrogène actif, soit de celle du groupe carbonyle.

1. Oxydation.

Par oxydation au moyen d'acide chromique j'ai obtenu l'acide α -bromo-œnanthylrique :



Ce résultat n'est pas parallèle à celui qu'avait observé Franke (*Monatshefte*, 21, 1900, p. 206) en oxydant par le même agent son aldéhyde isobutyrique α -bromée. Il y avait eu simultanément oxydation de l'aldéhyde et saponification du brome, en sorte que l'on n'obtient que de l'acide α -oxy-isobutyrique. Ce résultat est certainement attribuable à la présence d'une fonction bromure tertiaire, bien moins résistante que si elle était secondaire ou primaire.

2. Condensation.

Parmi les réactions les plus caractéristiques de la fonction carbonyle, il faut envisager la condensation avec élimination d'eau.

Je n'ai pas réussi à obtenir un semicarbazone, mais par contre l'uréthane a réagi normalement pour donner des bromo-alcoylidène-diuréthanes :



C'est par cette combinaison que Mauguin (*Comptes rendus*, 147, 1908, p. 748) a isolé le bromo-éthanal.

J'ai isolé à l'état de pureté le dérivé du bromo- α -nanthol et j'ai constaté la formation d'un précipité analogue avec le bromo-hexanal et le bromo-pentanal.

Ces corps sont difficiles à purifier. Aucun solvant courant ne permet de les faire bien cristalliser, et l'on n'obtient que des masses crayeuses.

3. Action des halogénures de phosphore.

La réaction



est en réalité très complexe pour les aldéhydes ordinaires (Bourguel, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 35, 1924, p. 1629; Kirr-

mann, *Ibid.*, t. 41, 1927, p. 318). Pour les aldéhydes bromées par contre elle n'est guère troublée et conduit aux halogénures attendus avec un rendement d'au moins 60 o/o :



J'ai obtenu ainsi les tribromures dérivés des aldéhydes œnanthylrique et isovalérique :



Comme réaction parasite il peut quelquefois se produire une substitution par le brome grâce à la dissociation de PCl^3Br^2 . C'est ainsi que j'ai pu isoler un tétrabromure à partir de l'aldéhyde isovalérique.

En supposant que c'est l'hydrogène le plus mobile qui s'est substitué, on est amené à lui donner la formule suivante :



4. Action des composés organo-magnésiens.

On avait déjà fait réagir des aldéhydes α -chlorées sur les composés de Grignard et l'on a obtenu des chlorhydrines de glycol :



L'aldéhyde éthylique monochlorée, le dichlorure d'acroléine et d'autres présentent cette réaction normalement. La réaction de chloroéthanal a été indiquée par M. Lespieau dans un travail fait en 1914 et publié après la guerre (*Comptes rendus*, 173, 1921, p. 1368) à peu près en même temps qu'un travail analogue de Helferich et Speidel (*Berichte Chem. Ges.*, 54, 1921, p. 2634) (Voir aussi dans Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, p. 269).

Avec le bromo-œnanthol elle se produit également et j'ai

pu effectivement isoler, en faisant réagir le bromure de méthyl-magnésium, la bromhydrine d'un octanediol :



Mais ici la réaction n'est que partielle. La majeure partie du produit évolue suivant une voie toute différente ainsi que je l'exposerai dans le chapitre suivant (p. 19). Il en résulte que, pratiquement, cette réaction ne se prête pas à une synthèse des α -glycols, contrairement à ce qu'on pouvait espérer.

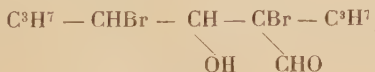
5. Polymérisation.

D'après Franke la polymérisation en forme para cristallisée se fait avec une extrême facilité, sous l'influence de traces d'acide bromhydrique par exemple, de même la dépolymérisation, également quantitative sous l'action de la chaleur. Ayant peu étudié les premiers termes, je n'ai pas fait de recherches systématiques à ce sujet. Mais incidemment j'ai été amené à faire un certain nombre d'observations.

Parmi les produits que j'ai obtenus, l'aldéhyde bromobutyrique, parfaitement liquide pendant des semaines, s'est prise en masse au bout de quelques mois. Elle s'était transformée en aldéhyde para-bromo-butyrique cristallisée, analogue à celles qui étaient déjà connues. Par contre ni en C^5 , ni en C^7 je n'ai jamais rencontré de corps cristallisé, même pas par addition d'acide sulfurique concentré.

La condensation en aldol n'a jamais été signalée. Il semble pourtant que je l'aie obtenue.

L'aldéhyde bromo-valérique, redistillée au bout de quelques mois, s'était transformée en majeure partie en une masse visqueuse passant à 195^0 sous 6 mm. Ses propriétés me conduisent à lui attribuer la formule :



Le bromo-œnanthol a donné lieu à un phénomène curieux de condensation dont je n'ai pas approfondi l'étude. Ayant effectué des réactions restées incomplètes, en particulier en présence d'éléments alcalins, soude, méthylate de sodium, la première distillation n'a fourni aucun produit passant au point d'ébullition du bromo-œnanthol (80° sous 11 mm.) mais une fraction passant vers 150° ou 160° , noircissant rapidement et ne donnant que du bromo-œnanthol dans une nouvelle distillation.

B. — RÉACTIONS DE LA FONCTION BROMURE

Franke indique que le brome de la molécule aldéhydique, entièrement réfractaire quand on s'adresse à la forme polymérisée, devient au contraire particulièrement mobile dans la forme monomère. A ce point de vue, mes résultats sont en contradiction nette avec cet auteur. Je pense que la raison en est en partie le fait que Franke a surtout étudié l'aldéhyde isobutyrique qui possède une fonction bromure tertiaire. D'autre part les premiers termes de la série peuvent fort bien présenter des différences par rapport à la chaîne déjà longue de l'œnanthol sur lequel a porté la majorité de mes expériences.

Bien que les expériences suivantes comportent trois réactions qui n'ont pas conduit aux produits attendus (action de l'eau, du méthylate de soude et de l'acétate de soude), et qui par conséquent ne correspondent pas aux propriétés normales des bromures, il convient cependant de rapprocher ces essais à résultat négatif des succès obtenus par Franke et de les classer dans le présent chapitre.

1. Essais de saponification.

D'après Franke, il suffit de chauffer avec de l'eau pour obtenir rapidement des aldéhydes-alcools. J'ai constaté au

contraire que le bromo-œnanthol résiste parfaitement à 10 heures d'ébullition avec de l'eau. On retrouve le produit inaltéré, accompagné d'un peu de goudrons.

Lorsqu'on chauffe avec un léger excès de soude déci-normale, il y a bien attaque partielle, mais on ne trouve pas d'aldéhyde-alcool. Quant aux hydrates des métaux lourds, plomb ou argent, ils réussissent à s'emparer du brome, mais en donnant une réaction inattendue (voir page 21).

2. Essais de double décomposition.

a) *Méthylate de soude*. — Un agent aussi énergique que le méthylate de soude n'est pas sans effet. Cependant après ébullition dans l'alcool méthylique et même dans le toluène, l'attaque est incomplète et il subsiste de l'aldéhyde inaltérée.

La partie qui a réagi a donné des produits condensés, distillant sans palier mais commençant à passer bien au-dessus du point d'ébullition probable de la méthoxyaldéhyde.

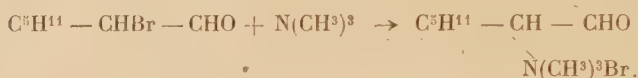
b) *Acétate*. — Ni l'acétate de soude, ni l'acétate d'argent ne m'ont conduit à une acétine. Une heure d'ébullition dans l'acide acétique en présence d'un excès d'acétate de soude a laissé une partie importante du bromo-œnanthol inaltérée. Dans la partie qui a réagi je n'ai identifié aucun composé défini. Je n'ai pas poursuivi l'étude d'une très faible quantité de produit cristallisé non saponifiable par la soude et distillant aux environs de 110°.

3. Action des amines.

Contrairement à ce qui se produit pour les réactifs précédemment étudiés, les amines de la série grasse réagissent avec une facilité surprenante sur les bromo-aldéhydes. Cela est surtout vrai dans le cas des amines primaires et secondaires, qui conservent un atome d'hydrogène mobile.

Toutes ces réactions se font à froid, par simple addition de l'amine, dissoute dans l'éther anhydre.

a) *Amine tertiaire*. — La triméthylamine commence à réagir sans retard, mais cependant avec une lenteur telle, qu'au bout de deux jours on retrouve encore plus de 50 o/o de bromo-œnanthol inaltéré. On obtient un sel d'ammonium quaternaire :

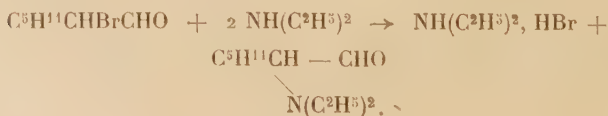


Ce composé, déliquescent quand il est impur, est tout à fait stable à l'état de pureté. Chauffé, il commence par fondre à 126°, puis se décompose et redevient solide aux environs de 150°. On en isole alors un mélange de bromhydrate de triméthylamine et de bromure de tétra-méthylammonium d'une part, et un produit résineux, non soluble dans l'acide chlorhydrique aqueux, d'autre part.

Il semble donc qu'il y ait départ de $\text{N}(\text{CH}^3)^3$, HBr qui se décompose à son tour en donnant entre autre, comme on sait, le bromure quaternaire. Le résidu de la molécule qui n'est pas saturé, se résinifie.

Pour vérifier la généralité de la réaction, j'ai constaté que la pyridine attaque également le bromo-œnanthol avec une grande lenteur.

b) *Amine secondaire*. — La diéthylamine réagit instantanément avec dégagement de chaleur. La réaction, ayant une autre allure que précédemment, conduit à un résultat également différent. Le solide qui se dépose rapidement n'est pas le sel analogue au précédent, contenant la molécule aldéhydique, mais simplement le bromhydrate de l'amine ajoutée : $\text{NH}(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, HBr. On obtient ici directement l'amino-aldéhyde libre :



C'est un produit distillant sans décomposition, ayant les propriétés générales des aldéhydes et des amines.

Son *chlorhydrate* est un corps fortement déliquescent.

L'oxydation argentique m'a permis de passer non à l'acide aminé correspondant, mais à deux acides qui en dérivent :

1° L'acide α -oxy-cénanthylique



dont j'ai préparé le sel de baryum, non encore décrit. Il répond à la formule suivante :



Il peut paraître surprenant que l'oxydation soit accompagnée d'une hydrolyse de la fonction amine. Ce fait a cependant été observé dans l'évolution des acides α -aminés au sein de l'organisme. Ainsi l'alanine donne lieu à la formation d'acide lactique (Neuberg et Langstein, *Centralblatt*, 1903, II, 1453).



Le plus souvent cette réaction est d'ailleurs accompagnée dans les êtres vivants d'une oxydation simultanée qui conduit aux acides cétoniques correspondants (Neubauer, *Centralblatt*, 1909, II, p. 50).

2° L'acide caproïque normal, produit d'oxydation du précédent.

J'ai vérifié que le bromo-pentanal déposait de la même façon des cristaux de bromhydrate quand on ajoute de la diéthylamine, mais j'ai opéré sur une quantité trop faible pour pouvoir isoler l'amino-aldéhyde correspondante.

c) *Amine primaire*. — L'éthylamine présente exactement la même allure de réaction que l'amine secondaire : échauffement de la masse, disparition complète du corps bromé et dépôt d'une quantité presque théorique de bromhydrate de l'amine employée.

Cependant je n'ai pas pu isoler ici l'amino-aldéhyde attendue. La distillation donne des produits condensés, passant sans palier net et avec décomposition. Les produits recueillis semblent pourtant présenter la fonction amine.

d) *Ammoniac*. — Une solution éthérée d'ammoniac forme lentement avec le bromo-céanthol un dépôt de bromure d'ammonium, mais les autres produits qui prennent naissance, ne résistent pas à la distillation, et je n'ai pu isoler aucun composé défini. Avec l'ammoniac, comme avec l'amine primaire des phénomènes parasites semblent détruire les produits initiaux de la réaction, ceux-ci ne deviennent stables et isolables, que lorsqu'ils ne possèdent plus d'hydrogène mobile, c'est-à-dire lorsqu'on a employé une amine secondaire ou tertiaire.

CHAPITRE III

RÉACTIONS ANORMALES

Dans les exemples considérés jusqu'ici, chaque fonction se comportait au moins qualitativement, c'est-à-dire à la facilité de réaction près, comme si l'autre n'existait pas. Il n'en va pas toujours ainsi. Les deux fonctions contiguës dans la molécule s'influencent réciproquement à tel point que souvent l'attaque de l'une suffit pour ébranler l'autre. Les aldéhydes α -bromées illustrent avec une grande netteté la solidarité entre les différentes parties d'une même molécule.

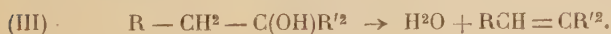
A. — RÉACTIONS ANORMALES DE LA FONCTION ALDÉHYDE

1. Action des composés organo-magnésiens.

J'ai dit précédemment (p. 12) que ces dérivés conduisent effectivement au résultat prévu, conformément à ce qui se passe pour des corps analogues. Mais à cette réaction se superpose une autre, totalement différente. J'ai, en effet, constaté l'évolution suivante :



que compliquent deux réactions parasites :



Avec le bromo-œnanthol et le bromure de méthyl-magnésium j'ai effectivement isolé quatre produits, les trois correspondant aux formules ci-dessus et en plus la bromhydrine formée par la réaction normale :

la cétone : $C^6H^{13} - CO - CH^3$, déjà connue ;

l'alcool : $C^6H^{13} - C(OH)(CH^3)^2$;

le carbure : C^9H^{18} probablement $C^5H^{11} - CH = C(CH^3)^2$.

Avec le bromopentanal et le bromure d'éthyl-magnésium, cette réaction inattendue se passe d'une façon identique. J'ai en effet isolé le dernier terme de la série, un carbure isomère du précédent :

C^9H^{18} , probablement $C^3H^7 - CH = C(C^2H^5)^2$.

Ces résultats, contraires aux nombreuses réactions parfaitement normales observées sur d'autres aldéhydes halogénées (Courtot, *Le magnésium en chimie organique*, p. 270), sont pourtant analogues à ceux d'une expérience de Louis Henry (*Rec. Pays-Bas*, 26, 1907, p. 416). Par l'aldéhyde isobutyrique α -chlorée et le bromure de méthyl-magnésium, cet auteur a obtenu, à côté de la chlorhydrine attendue, un alcool tertiaire :



2. Actions des composés organo-zinciques.

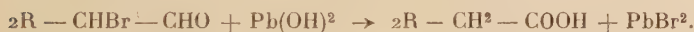
Ces dérivés, n'agissant d'habitude pas sur la fonction aldéhyde et n'arrachant que des atomes de brome très peu solides, devaient d'après les prévisions rester inertes en présence d'aldéhydes bromées. Or le bromure de zinc-méthyle, ajouté au bromo-œnanthol, a déterminé la formation de la même méthyl-hexyl-cétone qu'avait donnée le magnésien correspondant. Cette observation n'étant pas troublée par la présence de produits multiples, exprime le phénomène anormal avec toute la netteté désirable.

B. — RÉACTIONS ANORMALES DE LA FONCTION BROMURE.

De même que les magnésiens entraînent le brome dans la réaction, certains agents, s'attaquant normalement aux seuls halogènes, aboutissent à une transformation de la fonction aldéhyde.

1. Action des hydrates métalliques.

Après l'échec de mes tentatives de saponification (voir p. 14), j'ai essayé d'arriver au but en employant l'hydrate de plomb en suspension dans l'eau. Dans ces conditions l'hydrolyse se produit, mais le résultat en est l'acide gras isomère de l'aldéhyde-alcool attendu :



En remplaçant l'hydrate de plomb par l'oxyde d'argent, on trouve également cet acide.

Il y a donc ici encore une transposition moléculaire parfaitement parallèle à celle que produisent les composés organo-métalliques.

2. Condensation.

Il convient d'ajouter ici une réaction que je n'ai pas effectuée moi-même, mais qui entre parfaitement dans cette série de transpositions. Elle est due à Franke (*Monatshefte*, 33, 1912, p. 1235). Voulant réaliser la synthèse de Friedel et Crafts, cet auteur a fait réagir, en présence de chlorure d'aluminium, l'aldéhyde isobutyrique α -bromée sur le benzène. Au lieu d'une aldéhyde, il a obtenu une cétone nucléaire :



C. — CONCLUSION.

L'ensemble de toutes ces réactions anormales peut s'exprimer de la façon suivante ;

Les aldéhydes α -bromées réagissent sur les composés organo-magnésiens, organo-zinciques, sur les hydrates des métaux lourds et sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium *comme si elles s'étaient isomérisées en bromures d'acide*.

Ce caractère commun à toutes les transpositions montre qu'elles se rattachent toutes à un phénomène commun, à une raison unique. On peut l'affirmer sans abandonner le terrain purement expérimental.

Si j'ai employé le terme de *bromure d'acide*, il s'agit uniquement d'une forme de langage, destinée à exprimer d'une façon concise le résultat des isomérisations. Pour bien montrer qu'on n'a pas affaire à une réalité effective, j'ai préparé le bromure d'acide isomère du bromo-céanthol :



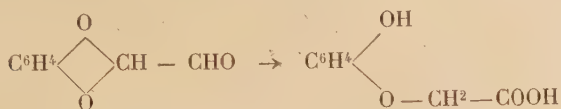
et j'ai comparé les deux corps.

Ils sont tellement différents qu'il ne saurait être question d'un équilibre ou d'une tautométrie. Alors que l'aldéhyde bromée résiste énergiquement à une solution alcaline, le bromure d'acide fume fortement à l'air et réagit rapidement sur l'eau froide. Des essais de réactions aldéhydiques n'ont donné que des résultats négatifs : ni par PCl^3Br^2 , ni par le bisulfite on n'a pu constater une action.

Le chloral présente d'ailleurs des réactions anormales du même ordre (voir p. 34).

On peut également rattacher à ce groupe d'isomérisations une observation de M. Moureu (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 21, 1899, p. 101) :

l'hydrolyse de l'aldéhyde glyoxal-monopyrocatechine fournit non pas l'aldéhyde-alcool correspondante, mais son isomère, l'acide orthoxyphénoxy-acétique.



CHAPITRE IV

LES BROMURES DE VINYLE SUBSTITUÉS

J'ai montré plus haut que les aldéhydes α -bromées conduisaient facilement par PCl_3Br^2 à des tribomures $\text{R}-\text{CHBr}-\text{CHBr}^2$. Ces tribomures permettent de passer par la poudre de zinc aux bromures de vinyle $\text{R}-\text{CH}=\text{CHBr}$. Cette méthode n'est pas un simple mode de formation, mais jusqu'ici réellement le meilleur mode de préparation de ces bromures. Dans un travail antérieur (*Bull. Soc. Chem.*, 4^e série, 41, 1927, p. 316) j'ai étudié et discuté les procédés par lesquels on pouvait se procurer ces corps si peu accessibles.

Les bromures que j'ai obtenus par cette méthode sont les suivants :



Ayant préparé par des voies différentes d'autres homologues et d'autres isomères, j'ai effectué sur ces composés quelques recherches dont j'ajouterai ici les principaux résultats.

1. Action du sodium.

Les bromures de vinyle :



nécessitant une attaque énergique pour former des carbures acétyléniques, retiennent en général leur brome très solide-

ment. J'ai en effet constaté qu'ils résistent à l'acétate d'argent à 180°. Il est surprenant de voir la facilité avec laquelle ils réagissent sur le sodium. La réaction se déclanche rapidement, au bain-marie pour les premiers termes, dès 0° pour les termes élevés.

Les produits obtenus sont :

1° Un carbure éthylnique $R-CH=CH^2$, avec un rendement dépassant 60 o/o ;

2° Un carbure acétylnique vrai $R-C\equiv CH$ avec un rendement de l'ordre de 10 o/o pour les composés du type I, et en traces infimes pour les composés II ;

3° Des produits de condensation en faible quantité et distillant sans palier net. Un doublement de la molécule dans le sens d'une synthèse de Würtz ne se produit pas.

Une partie seulement du carbure acétylnique se trouve fixée sous forme de dérivé sodé, une partie est libre.

Ces réactions se font avec du sodium bien exempt de soude et en milieu parfaitement anhydre.

2. Action du magnésium.

Tiffeneau a montré que le magnésium agit sur le bromostyrolène comme fait le sodium (*Comptes rendus*, 135, 1902, p. 1346). En série grasse cette analogie est beaucoup moins complète.

En l'absence de solvant il n'y a aucune réaction. Au sein de l'éther anhydre l'attaque a lieu. Il se forme comme avec le sodium le carbure éthylnique, mais il se produit en même temps un composé organo-magnésien. Le carbure éthylnique a été mis en évidence en employant comme solvant l'oxyde de butyle qui permet de recueillir le carbure par distillation directe, sans décomposer par l'eau le magnésien existant.

L'existence du magnésien est prouvée :

1° par son action sur l'eau. Il donne de la magnésie et des carbures ;

2° par son action sur l'iode. Il se prête à la méthode de dosage de Job et de Reich. J'ai en effet vérifié que ni les bromures vinyliques ni les carbures éthyléniques n'agissent sur l'iode dans les conditions du dosage.

La concentration du magnésien tend vers une limite si l'on maintient l'éther en ébullition.

L'inertie de ces magnésiens est surprenante. Je n'ai pas réussi à les faire réagir, même pas sur le chlorure d'acétyle.

On n'est d'ailleurs pas en présence du magnésien $C^7H^{13}MgBr$ seulement, mais bien de produits condensés. La quantité d'heptène isolée après action de l'eau a généralement été de l'ordre de 20 o/o. Or, d'une part la teneur du magnésien, déterminée par dosage à l'iode, a souvent dépassé ce chiffre, d'autre part l'heptène libre avant action de l'eau peut atteindre 15 o/o.

On a donc affaire à des produits fortement condensés, donnant par action de l'eau des mélanges de carbures lourds.

On avait déjà obtenu des magnésiens avec des composés analogues, mais ramifiés, de formule $RR'C \equiv CHBr$. Ceux-ci semblent réagir à peu près normalement (Krestinsky, *Berichte chem. Ges.*, 55, 1922, pp. 2754, 2762, 2770). Il en est de même en série aromatique (Tiffeneau, *Comptes rendus*, 135, 1902, p. 1346; Meyer et Schuster, *Berichte chem. Ges.*, 55, 1922, p. 815).

3. Etude optique.

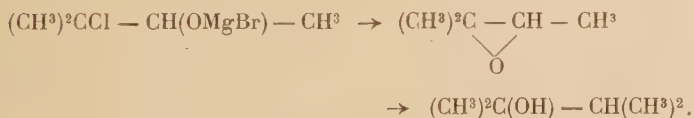
Je cite pour mémoire une étude sur les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, faite en collaboration avec M. Volkringer (*Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1468).

DEUXIÈME PARTIE

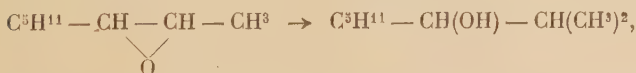
DISCUSSION THÉORIQUE

Avant de donner une théorie d'ensemble des résultats acquis, je discuterai une explication de la réaction des magnésiens qui a été donnée, et qui me paraît insuffisante. Louis Henry (*Rec. Pays-Bas*, 26, 1907, p. 416), ayant obtenu un alcool tertiaire par action du bromure de méthylmagnésium sur l'aldéhyde isobutyrique α -chlorée, interprète ses résultats de la façon suivante :

Il suppose que la chlorhydrine, produit normal de la réaction, et qu'il a effectivement isolée, est une étape intermédiaire obligatoire qui, sous l'influence du magnésien, perd de l'acide chlorhydrique et forme un oxyde d'éthylène. Cet oxyde réagirait à nouveau sur le magnésien et donnerait alors effectivement l'alcool tertiaire obtenu :



Cette façon de voir serait acceptable en elle-même, seulement elle ne peut pas s'appliquer au bromo- α nanthol, puisqu'alors elle supposerait la formation d'un alcool secondaire :



alors que l'alcool obtenu dans mon expérience est tertiaire, $\text{C}^6\text{H}^{13} - \text{C}(\text{OH})(\text{CH}^3)^2$ (voir page 19).

A moins d'admettre deux mécanismes différents dans des cas aussi analogues, il faut rejeter l'interprétation de Louis Henry et adopter celle qui sera donnée plus loin, et qui se trouve être automatiquement applicable au cas de l'aldéhyde chlorobutyrique. D'ailleurs ni Louis Henry ni moi-même n'avons rencontré l'oxyde d'éthylène en question, tandis que dans mes expériences j'ai isolé une cétone comme produit intermédiaire.

Pour interpréter ces résultats, nous allons nous servir du *langage électronique*. Sans être indispensable, il a pourtant certains avantages. En effet, les mécanismes de réaction se réduisent tous à deux schémas primitifs : l'addition de molécules complètes ou le découpage en tronçons, suivi de soudure. Dans les deux cas on est amené à faire intervenir une polarité déterminée pour diminuer le nombre des combinaisons qu'on pourrait croire possibles sans cela. C'est cette polarité qui interdit certaines combinaisons et en permet d'autres. Elle ne trouve aucune expression dans l'hypothèse des radicaux à valence temporairement libre, tandis que l'image d'un radical chargé électriquement rend automatiquement compte du fait que les radicaux se rejoignent par soudure sélective. Ainsi la dissociation simple conduirait à écrire par exemple :



ce qui fait prévoir les quatre combinaisons :



sans compter les réactions de doublement qui formeraient :



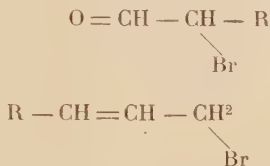
Si expérimentalement il se produit uniquement AY et BX, il est évident que le schéma suivant :



rend mieux compte des faits.

Les considérations de polarité peuvent totalement changer le sens d'un raisonnement. Ainsi dans le cas des produits étudiés dans le présent travail, nous pourrions faire la déduction suivante :

L'atome de brome des aldéhydes α -bromées doit être influencé par une double liaison en α , exactement comme l'est celui des bromures d'allyle, vu la similitude des formules :



Or on sait que les seconds ont un atome de brome particulièrement actif; on conclurait donc qu'il doit en être de même pour nos aldéhydes. Cette conclusion se trouve en contradiction avec les résultats expérimentaux que j'ai obtenus.

Les considérations basées sur l'ionisation évitent de telles contradictions. Nous verrons, en effet, que les deux doubles liaisons envisagées, $\text{C} = \text{O}$ et $\text{C} = \text{C}$, ne sont pas du tout comparables, puisque l'une est libre de s'ioniser dans les deux sens, alors que pour l'autre les positions des charges $+$ et $-$ sont imposées.

Avant de les utiliser ici, nous rappelons les hypothèses généralement admises :

1^o Il y a deux sortes de valences, les électrovalences, dues à un échange d'électrons, et les covalences, dues à une mise en commun d'électrons;

2^o Les électrons ayant tendance à rester groupés par paires, les radicaux libres, éphémères, sont toujours chargés;

3^o L'activation des molécules se fait par rupture de covalences;

4^o Le signe naturel pris par un radical est déterminé par la position dans le système périodique de l'atome dans lequel la charge est localisée;

5° Les doubles liaisons activées sont formées suivant le schéma de Lowry par une covalence et une électrovalence ;

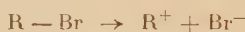
6° Lorsque plusieurs fonctions ionisables se superposent, les atomes successifs d'une chaîne carbonique prennent plus facilement des charges de signe alterné. Des ionisations simultanées qui confèreraient le même signe à deux carbones contigus, s'entravent l'une l'autre ;

7° La réaction se produit par neutralisation de charge entre les molécules activées ou leurs tronçons.

APPLICATION

1. Fonction bromure.

L'ionisation normale est :



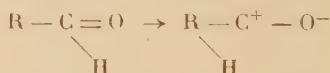
commune à tous les halogénures.

On a parlé également d'halogènes positifs, mais ils ne semblent pas intervenir dans les réactions qui nous occupent.

2. Fonction aldéhyde.

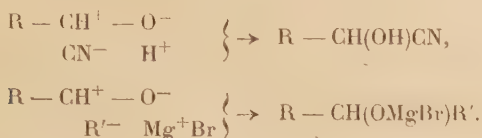
Cette fonction contient, d'une part, une double liaison, d'autre part, un hydrogène mobile.

L'ionisation fondamentale est celle de la double liaison :

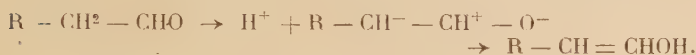


L'une des deux liaisons se rompant, le couple d'électrons passe entièrement d'un côté ; il reste une covalence et une électrovalence. Contrairement à ce qui se passe pour la double liaison carbone-carbone, le signe de cette ionisation n'est pas ambigu. Il n'y en a pas deux possibles, mais une seule, celle qui confère au carbone un signe positif.

Cette ionisation rend compte de nombreuses réactions d'addition, par exemple :



Cette ionisation facilite sur le carbone voisin le départ d'un ion positif d'hydrogène, ce qui conduit à la forme énolique.



La forme énolique paraît, en effet, indispensable pour interpréter certaines réactions :

1° La formation d'éthers-sels par l'anhydride acétique (Semmler, *Berichte*, 42, 1909, p. 1161) ;

2° Les réactions complexes de PCl_5 (Bourguel, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 35, 1924, p. 1629).

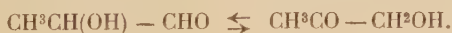
Il y a, en effet, formation directe de chlorures vinyliques qui sont des éthers-sels d'énol, et formation de carbures acétyléniques, qui sont des produits de déshydratation d'énol ;

3° L'addition de brome, conduisant aux aldéhydes α -bromées :



Cette réaction, bien qu'elle ne conduise pas à une méthode commode de préparation des aldéhydes bromées, semble pourtant se produire suivant ce schéma. En effet, l'œnanthol absorbe le brome comme ferait un carbure éthylénique, instantanément dès 0° et sans dégagement visible d'acide bromhydrique, au moins au début de la réaction ;

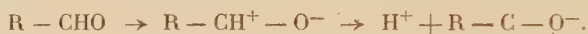
4° La transformation réciproque de l'aldéhyde lactique et de l'acétol :



Elle s'explique aisément en remarquant que leurs formes énoliques sont communes :



L'ionisation de CO peut également se compléter par celle de l'hydrogène aldéhydique, qui est plausible au point de vue électrostatique du fait qu'elle rend sa neutralité à l'atome de carbone :



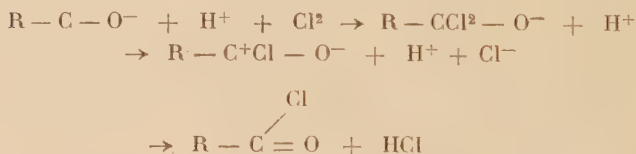
Elle permet de représenter au moins deux réactions classiques :

1° L'oxydation facile qui par simple adjonction d'un atome d'oxygène au carbone bivalent (analogue à celui de CO) conduit aux acides hydroxylés. En milieu alcalin on arrive ainsi tout naturellement à l'ion de l'acide.

Lorsqu'un noyau benzénique ou une double liaison en facilite l'ionisation, l'aldéhyde devient encore plus aisément oxydable.

L'affinité disponible du carbone bivalent explique la tendance à former des peroxydes.

2° Lorsqu'on obtient un chlorure d'acide par action du chlore, on peut également songer à ce schéma :



3. Application aux aldéhydes bromées.

Lorsqu'on veut appliquer ces schémas à nos dérivés bromés, on constate que les deux ionisations fondamentales, celles de la double liaison $\text{C} = \text{O}$ et celle de l'atome de brome, tendent à s'entraver l'une l'autre. Si l'on admet que

l'ionisation de $C=O$ est la plus facile des deux, celle du brome aura donc peu de chance de se faire. La concentration en molécules à brome activé sera faible, la tendance du brome à réagir sera naturellement diminuée.

Il faut donc s'attendre à trouver une fonction aldéhyde à peu près normale et une fonction bromure dont l'activité est atténuée.

Mais lorsqu'on influence le brome par le champ électrique intense émanant d'un atome métallique, présent dans toutes les réactions anormales rencontrées (Mg, Zn, Pb, Ag, Al), l'ionisation se produit quand même, entravant alors à son tour l'ouverture de la double liaison $C=O$. L'ionisation de l'hydrogène aldéhydique par contre, se trouve facilitée. Il en résulte le système activé suivant :



Le tronçon organique se trouve être l'une des formes d'ionisation possibles d'un cétène. Soit alors que la molécule de cétène prenne réellement naissance et puisse ensuite s'activer à nouveau pour donner par exemple :



soit qu'on passe directement à d'autres formes actives qui correspondent alors forcément à des compléments critiques plus faibles, on doit alors s'attendre à trouver les réactions connues des cétènes. *Or toutes les réactions anormales constatées se trouvent être effectivement des réactions de cétènes :*

¹⁰ L'eau donne naissance à des acides gras saturés avec une grande facilité.



Cela explique l'effet des oxydes de plomb et d'argent employés en suspension dans l'eau. C'est bien l'eau elle-même

qui réagit sur le cétène naissant et non pas l'hydrate, car on obtient l'acide gras en majorité libre et non sous forme de sel.

2° L'action des magnésiens n'a pas été beaucoup étudiée. Un exemple pourtant est connu (Staudinger, *Berichte*, 40, 1907, p. 1148) :

Avec le diphenylcétène on obtient un alcool vinylique :



Dans ce cas l'énol est stable, grâce aux groupes phényle. Mais en série grasse on obtiendrait à sa place la cétone correspondante :



La réaction observée sur ce cétène correspond donc d'une façon parfaite à celle que présentent les aldéhydes bromées.

3° L'action des organo-zinciques sur les cétènes n'a pas été étudiée à ma connaissance. Il est logique d'admettre qu'elle se produit dans le même sens qu'avec les magnésiens, bien qu'avec une énergie moindre.

4° La réaction de Friedel et Crafts a été effectuée par de Witt Hurd (*J. Am. Soc.*, 47, 1925, p. 2777).

En faisant réagir le cétène CH^2CO sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium, cet auteur a obtenu de l'acétophénone.

L'aldéhyde de Franke, devant d'après notre interprétation conduire au diméthylcétène :



donnerait par application de la réaction citée la phénylisonopropylcétone :



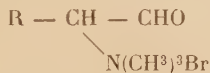
C'est précisément ce qu'a obtenu Franke.

La correspondance parfaite de toutes ces réactions, des bromo-aldéhydes d'une part et des cétènes de l'autre, con-

firme d'une façon remarquable l'hypothèse que nous avons formulée. Pour parachever la démonstration de ce mécanisme de réaction, il faudrait pouvoir isoler les cétènes, composés intermédiaires hypothétiques. La probabilité d'y réussir est faible. Ces corps, d'une activité chimique très marquée, prennent naissance dans un milieu qui leur offre précisément des réactifs énergiques. Leur penchant naturel à réagir est augmenté par l'état naissant et par conséquent activé dans lequel ils se trouvent. Leur concentration dans le mélange réactionnel ne peut donc en aucun instant devenir importante.

Or même si l'on suppose réelle leur existence en quantité finie, on risque de les voir échapper à l'étude par suite de leur tendance à la polymérisation. Cette polymérisation conduit à des composés facilement isolables pour les premiers termes, mais les polymères de l'amylcétène que j'aurais pu rencontrer ne seraient certainement pas distillables.

On pouvait avoir un vague espoir d'arriver au but en chauffant le bromure d'ammonium quaternaire :



qui doit se décomposer avec départ de bromhydrate de triméthylamine et création d'une double liaison. J'ai bien constaté le départ du bromhydrate, mais n'ayant obtenu par ailleurs que des goudrons, je n'ai pu tirer aucune conclusion quant à la formation éventuelle d'un cétène.

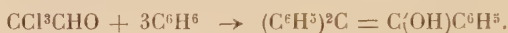
Les chances de réussite sont beaucoup plus grandes avec le bromo-éthanal. Kœtz (*J. prakt. Chemie*, 2^e série, 103, 1921, p. 239) est effectivement arrivé à un résultat positif. Ayant fait réagir en tube scellé à 130° de la triéthylamine sur l'aldéhyde monochlorée, il a observé la formation d'un gaz, pouvant être le cétène, et il a isolé du cyclobutane, son produit normal de polymérisation.

Cette expérience est une nouvelle confirmation de l'hypothèse que j'avais formulée.

Deux réactions anormales du chloral trouvent leur explication de la même façon :

1^o Par action de l'eau on obtient de l'acide dichloracétique (Kœtz, *Centralblatt*, 1909, II, 2136). Il y a donc ici encore départ d'acide chlorhydrique et fixation d'eau sur le cétène intermédiaire.

2^o La réaction de Friedel et Crafts effectuée avec le benzène conduit à l'alcool triphénylvinyle (Biltz, *Ann. de Liebig*, 296, 1897, p. 242).



Il faut donc supposer la même réaction que celle qui se produit avec le bromo-céanthol, suivie d'une nouvelle attaque des atomes de chlore qui restent.

La réaction de M. Moureu (voir p. 22) s'interprète par le même mécanisme.

Le produit primaire de l'hydrolyse prend naissance en présence d'acide sulfurique qui, même dilué, est souvent déshydratant surtout en série aromatique. Or l'hydroxyle d'hémiacétal doit se détacher avec une facilité particulière.



Le cétène qui prend naissance s'hydrate instantanément et conduit ainsi à l'acide orthoxy-phénoxy-acétique.

Cette isomérisation n'est pas tout à fait isolée. Elle se présente encore dans ces analogues qui possèdent un grand intérêt en chimie biologique :

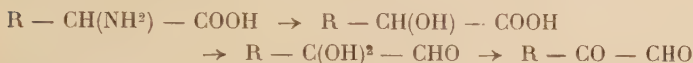
Le méthylglyoxal, chauffé avec de l'eau ou même à froid en présence d'alcali, donne naissance à l'acide lactique (Denis, *Amer. Chem. Journ.*, 38, 1907, p. 584).



Cette réaction est bien connue dans l'organisme vivant :

le foie de lapin ou de chien transforme en effet le glyoxal en acide glycolique et le phénylglyoxal en acide mandélique (Dakin et Dudley, *Centralblatt*, 1913, I, 1615 ; 1914, II, 578).

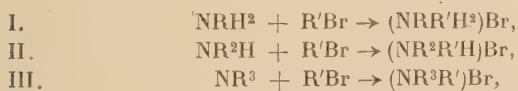
Il est à remarquer que cette isomérisation des dérivés du glyoxal est également connue en sens inverse. En effet, Dakin et Dudley signalent le passage d'acides α -aminés ou d'acides α -alcools aux aldéhydes cétoniques en présence d'une goutte d'acide acétique (*Centralblatt*, 1913, II, 794).



Il reste à étudier l'action des amines, dont la facilité extrême est choquante à première vue. On attendrait en effet qu'un atome de brome réfractaire aux alcalis manifeste peu d'activité vis-à-vis des amines. Cependant l'attaque conduit aux résultats normaux qu'on peut attendre de la fonction bromure et s'effectue avec une facilité nettement accrue par la présence de la fonction aldéhyde, au moins pour les amines non tertiaires.

Or cette particularité des amines tertiaires, qui réagissent beaucoup plus lentement que les autres, semble fournir la clef de l'explication.

Si l'on avait simplement affaire à la réaction d'Hoffmann :



R' étant le radical qui contient la fonction aldéhyde, rien n'expliquerait la frappante différence de vitesse qui sépare nettement la troisième réaction des deux premières.

Au contraire, les sels d'ammonium quaternaire ont toujours une tendance particulière à se former.

On peut également s'étonner de ne jamais voir apparaître le bromhydrate qui serait le produit primaire dans les deux

premières réactions. Pour l'expliquer il suffit d'admettre que la réaction d'une deuxième molécule d'amine, qui libère l'amino-aldéhyde, est extrêmement rapide.



Si les réactions (I, II, III) étaient réversibles, l'élimination par la réaction IV du produit formé rendrait compte de la plus grande facilité des réactions I et II. Mais à part le groupe méthyle aucun autre radical ne se recombine à l'halogène par décomposition d'un sel quaternaire.

Il faut donc chercher l'origine de cette différence dans le mécanisme de formation du premier produit d'addition.

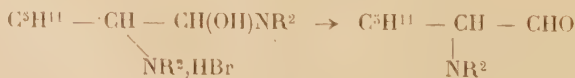
Pour les amines tertiaires, qui réagissent avec une grande lenteur, il est parfaitement plausible de supposer le mécanisme classique, et la formule III donne une représentation fidèle du phénomène.

Pour les amines primaires et secondaires qui disposent encore d'au moins un hydrogène mobile, il est logique de penser que la réaction primaire, rapide, différente des schémas I et II, est due précisément à cet hydrogène.

Or, on sait que ces amines se fixent sur la fonction aldéhyde pour donner des composés qui régénèrent facilement leurs composantes :



Cette fixation se fait sur la double liaison ionisée et fait instantanément perdre sa charge à l'atome de carbone qui ainsi cesse son action paralysante sur la fonction bromure voisine. Même il est possible que l'ébranlement donné à la molécule augmente son activité. Une deuxième molécule d'amine donnerait ainsi naissance à un composé intermédiaire qui se dédoublerait aussitôt par réaction intramoléculaire, pour former les produits réellement isolés :



4. Application aux bromures de vinyne.

La double liaison carbonique a la possibilité de deux activations :



Prenons la forme I.

L'ionisation de Br (négatif par nature) est possible. Au point de vue électronique le carbone négatif lié à Br possède son octet complet comme dans le cas d'un composé saturé. Au point de vue des charges, cette nouvelle ionisation qui tendrait à créer une charge positive sur un carbone négatif le ramène à la neutralité.

Si en pratique la mobilité de Br est faible quand même, cela tient simplement à ce que l'ionisation préalable de la double liaison est nécessaire. Encore faut-il qu'elle soit dans le bon sens, puisqu'il y en a deux possibles. La probabilité définitive d'un départ de Br est donc un produit de trois termes :

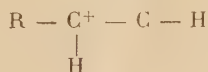
1° Probabilité d'activation de la double liaison ;

2° Probabilité que cette activation se fasse dans le sens voulu ;

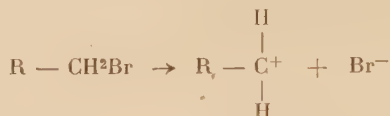
3° Probabilité propre d'ionisation de la liaison C — Br.

On conçoit que ce produit puisse être faible et que ces halogénures aient une très faible tendance à donner des doubles décompositions. Ni les acétates ni les alcoolates n'agissent dans ce sens, seuls les mercaptides donnent cette réaction (Lovenich, Losen et Dierichs, *Berichte* 60, 1927, p. 950).

Dans toutes les réactions où il y a départ de Br le tronçon de la molécule a la forme suivante :



La charge positive qui subsiste n'est pas localisée sur l'atome de carbone auquel le départ de Br a conféré une valence libre, mais sur son voisin. Il en résulte une différence très nette par rapport aux halogénures saturés, dans lesquels valence libre et charge électrique sont localisées sur le même atome de carbone :



Cette différence de structure rend compte des propriétés chimiques très particulières des bromures de vinyle :

— par le sodium non pas synthèse de Würtz, mais remaniement complexe de la molécule,

— par le magnésium non pas formation nette du dérivé de Grignard correspondant, mais action très compliquée.

Dans tous les cas l'expérience montre que ce n'est pas le carbone terminal seul qui intervient, comme dans les corps saturés ; mais son voisin, porteur de la charge, est également intéressé dans le remaniement de la molécule.

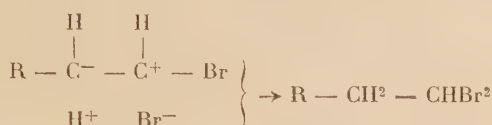
Si l'on suppose le brome remplacé par un oxhydrile, on obtient la forme énolique des aldéhydes, et c'est bien le même genre d'ionisation qu'il faut admettre pour interpréter la formation de carbure acétylénique vrai par déshydratation au moyen de PCl_5 (Bourguet, *loc. cit.*).

Envisageons maintenant la deuxième forme d'ionisation de la double liaison :

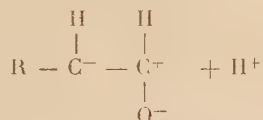


Le brome ne peut plus s'ioniser. Il est en effet retenu énergiquement par une charge positive effective, qui se superpose à celle que créerait un départ de l'ion brome, ce qui ferait une double charge. Le complément critique nécessaire pour vaincre cette attraction statique serait très élevé. Le

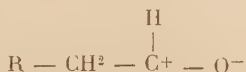
brome ne peut pas réagir. Seule la double liaison est active. Elle est prête à subir l'addition d'une molécule de brome ou d'acide bromhydrique. C'est d'ailleurs cette ionisation de la double liaison qui doit être prépondérante puisque les hydrides se fixent de préférence de telle façon que les halogènes s'accumulent sur le même carbone.



Si l'on suppose le brome remplacé par un oxhydre, l'oxygène sera de même solidement lié par la charge positive du carbone. L'hydrogène au contraire est repoussé et s'ionise facilement :



Cet ion hydrogène libre peut avec facilité rejoindre le carbone chargé négativement et l'on obtient alors la forme active des aldéhydes :



Nous aboutissons ainsi à un cas particulier de la théorie de la synionie due à M. Charles Prévost (*Comptes rendus*, 185, 1927, p. 132).

TROISIÈME PARTIE

DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES BROMÉES

a) *Aldéhydes*. — Le premier problème qui se pose est celui de se procurer l'aldéhyde. On trouve facilement dans le commerce les aldéhydes propionique, butyrique, isovalérique et cœnanthylique. Il n'en est pas de même des aldéhydes valérique et caproïque normales

Pour l'aldéhyde valérique, j'ai tourné la difficulté en préparant directement l'acétal.

Par contre, j'ai effectué la préparation de l'*aldéhyde caproïque*, en appliquant la méthode catalytique sur oxyde de manganèse (Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus*, 158, 1914, p. 986).

Le carbonate de manganèse du commerce est toujours partiellement oxydé. Il est brun sale et ne se dissout pas entièrement dans les acides. Je l'ai donc préparé moi-même en précipitant à chaud le chlorure de manganèse par du carbonate d'ammonium. Après essorage sous pression réduite on a une belle poudre blanche, à peine un peu rose qui se conserve très bien dans un dessiccateur, mais qui ne tarde pas à devenir jaune-brun à l'air du laboratoire.

Le carbonate de manganèse, mélangé de pierre ponce, est disposé dans le tube à catalyse en pyrex et on le réduit à 400°

dans un courant d'alcool méthylique, immédiatement avant de s'en servir. On laisse ensuite le four se refroidir à 340° , et l'on fait passer le mélange d'acides caproïque et formique.

Pour obtenir dans le tube à catalyse un débit assez faible et d'une régularité parfaite, j'utilise le dispositif du *siphon capillaire*. Pour cela on étire des tubes à la flamme et l'on arrive par tâtonnement à obtenir tous les diamètres désirables. On recourbe deux fois à angle droit le tube capillaire choisi et on obtient ainsi un siphon dont la branche courte plonge dans le flacon réservoir. L'autre branche tombe librement dans la partie verticale du tube d'entrée de l'appareil à catalyse. Ce tube d'entrée est effilé à l'autre bout de façon à permettre au liquide de remplir toute la section et éviter ainsi une entrée d'air. Le siphon étant capillaire s'amorce spontanément si l'on a soin de remplir jusqu'au bord le flacon réservoir.

Le même dispositif pourrait servir dans une catalyse à production de gaz, si la partie verticale du tube d'entrée peut recevoir une colonne de liquide suffisante pour vaincre la contre-pression (des flacons barboteurs par exemple) à la sortie de l'appareil à catalyse.

b) *Acétals*. — Les acétals en C^7 , C^6 , C^5 , s'obtiennent très facilement en mélangeant sans précaution l'aldéhyde à un excès d'alcool méthylique et en ajoutant environ 1 o/o d'acide chlorhydrique, soit gazeux, soit en solution concentrée. Etant donné le faible prix de l'alcool par rapport aux aldéhydes, on a intérêt à prendre délibérément le double de la quantité théorique.

Le mélange chauffe légèrement et souvent on constate ensuite une séparation de la masse en deux couches qui redeviennent d'ailleurs miscibles aux environs de 40° .

Au bout de 24 heures on verse le tout dans l'eau, lave, sèche et distille. On recueille alors un peu de produit de tête, constitué par de l'aldéhyde inaltérée, puis l'acétal presque pur avec un rendement voisin de 90 o/o.

Pour les aldéhydes butyrique et propionique, cette méthode donne de très mauvais résultats à cause de la solubilité des acétals dans l'eau. On emploiera alors la variante indiquée par Fouque et Cabanac (*Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, 39, 1926, p. 1184). Elle consiste à ajouter d'une part du chlorure de calcium pour absorber l'eau qui se forme dans la réaction, d'autre part du pétrole distillé pour dissoudre l'acétal. Le rendement est alors d'environ 75 o/o.

Pour obtenir l'acétal valérique normal, il n'est pas commode de passer par l'aldéhyde, parce que celle-ci est trop difficilement accessible. Il est plus avantageux de préparer directement l'acétal par action de l'éther de Kay sur le bromure de butyle-magnésium.

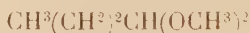
Voici les produits que j'ai obtenus :

1^o *Méthylacétal proprionique*



Eb. = 89° ; $d^{21} = 0,849$; $n^{21} = 1,3799$;
réfraction moléculaire trouvée, 28,37 ; calculée, 28,57.

2^o *Méthylacétal butyrique*



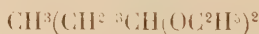
Eb. = 114° ; $d^{21} = 0,847$; $n^{21} = 1,3900$;
réfraction moléculaire, 33,02 ; calculée, 33,19.

3^o *Méthylacétal isovalérique*

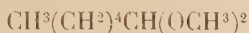


Eb. = 128° ; $d^{15} = 0,847$; $n^{15} = 1,3992$;
réfraction moléculaire, 37,71 ; calculée, 37,81.

4^o *Ethylacétal valérique normal*

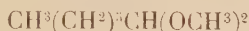


Eb. = 59° sous 12 mm. ; $d^{22} = 0,829$; $n^{22} = 1,4029$;
réfraction moléculaire trouvée, 47,08 ; calculée 47,05.

5° *Méthylacétal caproïque*

Eb. = 52°-53° sous 12 mm., 158° sous 760 mm. ; $d^{21} = 0,846$;
 $n^{21} = 1,406$;

réfraction moléculaire trouvée, 42,39 ; calculée, 42,43.

6° *Méthylacétal œnanthylique*

Eb. = 75° sous 17 mm., 182° (corr.) sous 760 mm. ; $d^{20} = 0,849$;
 $n^{20} = 1,4130$;

réfraction moléculaire trouvée, 46,98 ; calculée, 47,05.

On constate que toutes ces réfractions moléculaires présentent une légère dépression qui va en diminuant lorsque le poids moléculaire augmente.

Parmi ces corps les acétals propionique et isovalérique étaient déjà connus. Le premier est dû à Newbury (*Amer. Soc.*, 12, 1890, p. 520), le deuxième à Alsberg (*Jahresber.*, 1864, p. 486). Le point d'ébullition indiqué par Alsberg est de 124° et paraît nettement trop bas.

c) *Bromuration*. — Il convient d'effectuer cette opération en plein air, à moins d'adapter à l'appareil un absorbeur d'acide bromhydrique.

Pour une molécule d'acétal on prend un peu plus de deux molécules de chlorobromure de phosphore.

Dans un ballon assez spacieux on verse d'abord du trichlorure de phosphore, et on le dispose dans un bon mélange réfrigérant. Le ballon est surmonté d'un bouchon à deux trous, l'un pour porter une ampoule à brome, l'autre pour laisser passer un tube de verre assez long, formant cheminée.

On fait tomber le brome par portions, en agitant et sans aller trop vite. Puis on abandonne pendant quelques heures en agitant de temps en temps. Presque tout se prend en masse, il ne reste que peu de liquide rougeâtre.

Ensuite on fait tomber l'acétal goutte à goutte en agitant constamment dans le mélange réfrigérant. La réaction dégage beaucoup de chaleur et il faut éviter la fusion complète du chloro-bromure. Vers la fin de l'opération la masse entre en ébullition. C'est le bromure de méthyle qui se dégage, entraînant des torrents de gaz bromhydrique.

Après avoir ajouté tout le réactif, on agite plusieurs fois énergiquement et au bout d'une demi-heure on sort le ballon de son bain glacé pour le laisser revenir à la température ordinaire. Après un repos d'une nuit, on verse dans un ballon rempli jusqu'au col de glace pilée. Il convient de prendre une capacité de 3-4 litres au moins pour deux molécules d'aldéhyde.

La décomposition par l'eau des composés halogénés du phosphore se fait très lentement. Il faut attendre plusieurs heures en secouant de temps en temps, surtout au début, tant que la masse s'échauffe sensiblement au niveau du contact des deux couches.

On décante les produits bromés, lave d'abord à l'eau glacée, puis plusieurs fois à l'eau ordinaire, enfin avec une solution diluée de bicarbonate de soude.

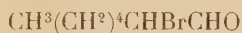
Pour avoir un bon rendement, il est utile de diluer d'éther au moment du lavage et d'épuiser avec ce solvant toutes les eaux qui ont servi. On sèche sur chlorure de calcium et on distille. Le produit de tête est toujours une petite quantité d'aldéhyde non halogénée, provenant d'une simple décomposition de l'acétal, dont on ne retrouve souvent aucune trace.

L'aldéhyde bromée, qui passe une trentaine de degrés plus haut, nécessite plusieurs distillations pour être pure. On peut achever la purification par l'intermédiaire de la combinaison bisulfique, dont on régénère l'aldéhyde par l'acide sulfurique dilué, au bain-marie.

CAS PARTICULIERS

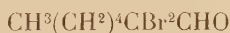
1. **Ænanthol.**

Le rendement dans différentes opérations a varié entre 65 et 75 o/o. Je n'ai pas pu, en général, identifier des produits secondaires, bien qu'on rencontre toujours des produits de queue. Cependant dans le ballon à réaction il existe d'habitude une faible quantité d'un magma solide, contenant essentiellement des halogénures de phosphore. Si on l'examine après quelques jours de repos, on y trouve une faible quantité d'ænanthol dibromé.

Bromo-ænanthol

J'ai préparé de grandes quantités de ce corps, et j'ai ainsi pu le purifier à loisir. Le produit récupéré de sa combinaison bisulfite possède les constantes suivantes :

Eb. = 80° sous 11 mm. ; $d^{19} = 1,239$; $n^{19} = 1,4623$;
réfraction moléculaire, 42,84 ; calculée, 42,38 ;
dosage de brome, 41,65 ; théorie, 41,45.

Dibromo-ænanthol

Eb. = 96° sous 11 mm. ; $d^{22} = 1,565$; $n^{22} = 1,496$;
réfraction moléculaire trouvée, 50,88 ; calculée, 50,07 ;
dosage de brome, 58,2 o/o ; théorie, 58,8 o/o.

Ce corps n'a pas été obtenu très pur, d'une part parce que je n'en ai obtenu que fort peu, d'autre part à cause des difficultés de purification qui se retrouvent pour les autres dibromo-aldéhydes. L'analyse m'a, en effet, toujours donné un défaut de brome pour les trois aldéhydes dibromées obtenues.

2. Aldéhyde caproïque.

Étant parti d'une petite quantité d'aldéhyde, je n'ai pas pu pousser très loin la purification du produit final, qui se trouve être un peu moins pur que le précédent. Voici les constantes obtenues pour le bromo-hexanal :

Eb. = 63° - 64° sous 12 mm. ; $d^{21} = 1,292$, $n^{21} = 1,463$;
réfraction moléculaire trouvée, 38,16 ; calculée, 37,68 ;
dosage de brome, 44,1 o/o ; théorie, 44,6 o/o.

3. Aldéhyde valérique normale.

Dans cet exemple, la préparation a été effectuée à partir de l'acétal éthylique.

La distillation des produits de la réaction donne :

a) Une fraction 34° - 40° qui après rectification se trouve être du bromure d'éthyle.

b) Un palier 50° - 55° sous 16 mm. qui est l'aldéhyde bromée attendue.

c) Un palier 67° - 70° sous 16 mm. qui est l'aldéhyde dibromée.

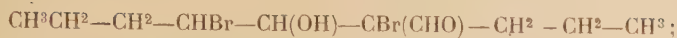
d) Un produit de queue, non identifié, passant aux environs de 85° sous 16 mm.

Les deux aldéhydes bromées sont difficiles à séparer par distillation parce que leurs points d'ébullition sont assez voisins. Le bisulfite est inapplicable parce qu'il se combine avec facilité aux deux produits.

b) *Aldéhyde bromo-valérique :*

Eb. = 49° sous 13 mm. ; $d^{20} = 1,368$; $n^{20} = 1,4640$;
réfraction moléculaire trouvée, 33,28 ; calculée, 33,07 ;
dosage de brome, 48,4 ; théorie, 48,5.

Cette aldéhyde, abandonnée pendant un an, a donné un produit visqueux d'où l'on a pu isoler par distillation un corps condensé, l'aldol :



Eb. = 195° sous 5 mm.; $d^{21} = 1,479$; $n^{21} = 1,497$;
réfraction moléculaire trouvée, 65,28; calculée, 65,45;
dosage de brome, 48,7 o/o: théorie, 48,5 o/o.

Ce polymère distillable ne peut être que le produit d'aldolisation. Il régénère d'ailleurs facilement l'aldéhyde. Il possède l'odeur bien caractéristique du bromopentanal, et quand on le chauffe à pression ordinaire, il distille de l'aldéhyde bromovalérique dont les constantes sont les suivantes :

Eb. = 46° sous 12 mm., 152° sous 760 mm.; $d^{21} = 1,345$;
 $n^{21} = 1,462$.

c) *Aldéhyde valérique dibromée :*

Eb. = 65° sous 11 mm.; $d^{21} = 1,735$; $n^{21} = 1,5035$;
réfraction moléculaire, 41,62; calculée, 40,83;
dosage de brome, 65,1 o/o; théorie, 65,6.

Il est expérimentalement difficile d'avoir un produit bien défini. Les constantes et la coloration évoluent.

Un échantillon avait une densité de 1,714 à 21°. Sa coloration est nettement jaune. Au bout de deux jours la densité est de 1,722, et la coloration a disparu. Une nouvelle distillation fait reparaitre la coloration jaune vif, plus intense d'ailleurs pour les premières gouttes qui distillent que pour les dernières. La densité du produit distillé est de 1,730.

Le produit, conservé pendant quelques semaines dans un flacon bouché au liège, se trouble, et on finit par voir apparaître des gouttes d'eau. Il se dégage de l'acide bromhydrique. Pour essayer de préciser cette présumée hydrolyse, j'ai fait bouillir pendant une heure au réfrigérant 23 g. d'aldéhyde dibromée avec 25 g. d'hydrate de plomb en suspension dans l'eau. Dans les produits de la réaction je n'ai pu mettre en évidence aucun corps défini, mais j'ai retrouvé 8 g. de corps primitif.

4. Aldéhyde isovalérique α -bromée.

Voici ses constantes :

Eb. = 41^0 sous 12 mm. ; $d^{21} = 1,353$; $n^{21} = 1,4610$;
réfraction moléculaire trouvée, 33,45 ; calculée, 33,07 ;
dosage de brome, 48,23 o/o ; théorie, 48,48 o/o.

5. Aldéhyde butyrique.

Etant donné le nombre des produits parasites, la séparation est très délicate, surtout si l'on opère sur de petites quantités.

Premier palier : ALDÉHYDE BROMOBUTYRIQUE

Eb. = 33^0 sous 17 mm., 82^0 sous 150 mm. ; $d^{20} = 1,469$;
 $n^{20} = 1,4683$;
réfraction moléculaire, 28,59 ; calculée, 28,45 ;
dosage de brome, 52,8 o/o ; théorie, 53,0 o/o.

Ce produit ne se dessèche pas complètement sur chlorure de calcium, même en dilution dans l'éther. A la distillation, les premières portions passent avec de l'eau et sont hétérogènes. Au bout de quelques distillations suivies de séjour des têtes sur chlorure de calcium, on obtient un produit anhydre.

Etard (*Comptes rendus*, t. CXIV, 1892, p. 754) prétend l'avoir obtenu. Le point d'ébullition indiqué (235^0) permet d'en douter.

Au bout de quelques semaines le produit se prend en une masse cristalline. Par recristallisation dans l'alcool méthylique, dans lequel ce corps est très soluble à chaud et peu à froid, on obtient l'aldéhyde parabromobutyrique en petits cristaux blancs, fondant à 98^0 . Dosage de brome, 52,8 o/o ; théorie, 53,0 o/o.

Deuxième palier. ALDÉHYDE BUTYRIQUE DIBROMÉE

Eb. = 53^0 sous 17 mm. ; $d^{21} = 1,862$; $n^{21} = 1,5098$;
réfraction moléculaire trouvée, 36,92 ; calculée, 36,21 ;
dosage de brome, 69,0 o/o ; théorie, 69,6 o/o

Troisième palier. — C'est un mélange passant de 70^0 - 80^0 , que la distillation est impuissante à résoudre en corps identifi-
fiables. Il contient l'acétal monobromé, l'aldéhyde dibro-
mée, probablement de l'acétal dibromé et d'autres produits
aldéhydiques.

Après élimination de tous les produits aldéhydiques par
le bisulfite, suivie d'une dernière rectification sur un peu de
sodium destiné à attaquer les produits dibromés qui restent,
on arrive à isoler l'acétal.



Eb. = 64^0 sous 12 mm. ; $d^{21} = 1,303$; $n^{21} = 1,4509$;
réfraction moléculaire trouvée, 40,71 o/o ; calculée, 40,95 ;
dosage de brome, 40,7 o/o ; théorie, 40,6.

6. Aldéhyde propionique.

Les difficultés sont les mêmes que pour l'aldéhyde butyri-
que. Il se forme plusieurs produits. L'aldéhyde monobromée
s'obtient en quantité très faible. Le chlorure de calcium ne
lui enlève l'eau que très péniblement. Quand elle ne contient
que peu d'eau, elle est hétérogène à chaud et redevient homo-
gène à froid. Je n'en ai obtenu qu'une faible quantité dont
la pureté n'a pas été parfaite. Voici les constantes :

Eb. = 52^0 - 54^0 sous 80 mm. ; 109^0 - 110^0 sous 760 mm. ;
 $d^{20} = 1,595$; $n^{20} = 1,4804$;
réfraction moléculaire trouvée, 24,41 ; calculée, 23,83 ;
dosage de brome, 57,8 o/o ; théorie, 58,3 o/o.

Ce produit a été obtenu à l'état très impur par Nef (*Anna-
les de Liebig*, 335, 1904, p. 264) au moyen d'une bromura-

tion directe de l'aldéhyde. Il indique comme point d'ébullition 42° - 50° sous 60 mm., comme densité 1,523 à 21° . La teneur en brome de son produit correspond à un défaut de 10 o/o environ. Il a également été obtenu par Franke (*Annales Liebig*, 351, 1907, p. 423), mais qui ne décrit que son trimère cristallisé.

Un autre palier correspond à l'*acétal bromé* :



Je ne l'ai pas isolé dans un état de grande pureté. Voici les constantes qui permettent son identification :

Eb. = 49° - 50° sous 12 mm. ; 151° (corr.) sous 760 mm. ;
 $d^{20} = 1,360$; $n^{20} = 1,4482$;
réfraction moléculaire trouvée, 36,05 ; calculée, 36,34.

Cet acétal avait été obtenu, par Wohl (*Ber. Chem. Ges.* 41, 1908, p. 3605). L'auteur n'indique que le point d'ébullition (52° sous 12 mm.).

Un troisième palier correspond à un produit dibromé mais qui n'a pas été identifié. Il passe de 90° - 95° sous 17 mm. et sa densité est de 1,70.

CHAPITRE II

LES RÉACTIONS NORMALES

1. Oxydation.

On fait bouillir pendant une demi-heure 10 g. de bromo-œnanthol avec 6 g. de bichromate de potasse dissous dans l'acide sulfurique dilué de deux volumes d'eau.

Il reste un peu de produit inaltéré. L'*acide bromo-œnanthylque* obtenu a les constantes suivantes :

Eb. = 147^0 sous 12 mm. ; $d^{15} = 1,319$, $n^{18} = 1,471$;
réfraction moléculaire trouvée, 44,28 ; calculée, 43,83 ;
dosage acidimétrique à la baryte : poids moléculaire, 212 ;
théorique, 209.

Le sel de baryum cristallise en paillettes dans l'alcool.

Cet acide avait déjà été obtenu (Cahours, *Ann. Liebig*, Suppl. 2, 1862, p. 83). On n'en connaissait pourtant que le point d'ébullition à l'air libre (250^0 avec décomposition).

2. Condensation.

On ajoute au bromo-œnanthol un léger excès d'uréthane dissous dans l'alcool, puis quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Au bout de quelque temps l'odeur d'aldéhyde disparaît, mais la précipitation du produit formé est extrêmement capricieuse et très lente en général. On n'obtient jamais une bonne cristallisation. En concentrant le solvant, on a une masse pâteuse qui s'essore difficilement, même à la trompe. Il faut achever de la sécher dans le vide sulfurique et l'on obtient ainsi une masse crayeuse. Elle est

soluble dans les alcools éthylique et méthylique, l'éther, la benzine, et très peu soluble dans l'eau chaude.

Le *bromo-œnanthylidène-diuréthane* fond à 112° (au bloc Maquenne).

Dosage de brome, 22,8 o/o ; théorie, 22,65 o/o.

3. Chlorobromure de phosphore.

On prépare PCl^3Br^2 , et on fait réagir comme on l'a décrit dans la préparation des aldéhydes bromées (page 45). Les tribromures obtenus sont des corps très stables qui distillent bien.

Tribromoheptane :

Eb. = 139° - 140° (corr.) sous 12 mm. ; $d^{21} = 1,792$; $n^{21} = 1,5293$;
réfraction moléculaire trouvée, 58,01 ; calculée, 57,82 ;
dosage de brome, 71,0 o/o ; théorie, 71,2 o/o.

Tribromo-isopentane :

Eb. = 106° - 108° sous 16 mm. ; $d^{21} = 2,032$; $n^{21} = 1,5522$;
réfraction moléculaire trouvée, 48,61 ; calculée, 48,59 ;
dosage de brome, 77,8 o/o ; théorie, 77,6 o/o.

Dans les queues de distillation de ce dernier, on trouve encore un produit de substitution :

Tétabromo-isopentane :

Eb. = 150° - 152° sous 17 mm. ; $d^{17} = 2,305$; $n^{17} = 1,594$;
réfraction moléculaire trouvée, 57,11 ; calculée, 56,35 ;
dosage de brome, 82,1 o/o ; théorie, 82,5 o/o.

4. Amines.

On ajoute au bromo-œnanthol dilué d'éther anhydre un excès de l'amine bien sèche en solution dans l'éther anhydre.

a) *Triméthylamine*. — Il se dépose dans le flacon une masse blanche qui est en général pulvérulente et dont la partie touchant le fond est souvent plutôt visqueuse. Après décantation et lavage à l'éther, on dissout le précipité dans l'alcool absolu, et l'on précipite par addition d'éther anhydre.

Ce produit est extrêmement soluble dans l'eau, les alcools méthylique et éthylique, l'acétone, le chloroforme, mais insoluble dans l'éther, l'éther de pétrole, la benzine, le tétrachlorure de carbone, le bromure d'éthyle. Quand il est pur, il n'est pas hygroscopique, alors que les échantillons moins purs ont été déliquescents.

Dosage de brome, 31,85 o/o ; théorie, 31,75 o/o pour $C^{10}H^{22}NOBr$.

Quand on le chauffe, il fond nettement à 126°. Si on continue à chauffer, le produit brunit en dégageant quelques bulles. Aux environs de 150° il se produit à nouveau un solide et bientôt tout se prend en masse.

En lavant à l'éther, on dissout un goudron se décomposant à la distillation et que je n'ai pu identifier.

Les cristaux formés, insolubles dans l'éther, sont solubles dans l'alcool absolu bouillant, peu solubles à froid.

Par cristallisation fractionnée dans ce solvant, on isole les parties les moins solubles qui correspondent au bromure de tétraméthylammonium :

Dosage de brome, 51,9 o/o ; théorie, 51,95 o/o.

Ils ne fondent pas à 300°.

La fraction plus soluble dans l'alcool est reprise au chloroforme. Il se dépose alors du bromhydrate de triméthylamine :

Dosage de brome, 57,0 o/o ; théorie, 57,0 o/o.

L'éther décanté est lavé à l'eau acidulée pour éliminer l'excès d'amine. A la distillation on recueille du bromocœnanthol inaltéré. Au bout de deux jours de réaction, j'ai

recueilli, après rectification 11 g. d'aldéhyde sur 20 g. Il reste un peu de goudron.

b) *Diéthylamine*. — Avec des concentrations correspondant à environ une molécule d'aldéhyde et deux et demie d'amine pour 1 litre d'éther, la température monte après le mélange aux environs de 25°. Des petits cristaux en paillettes commencent aussitôt à se déposer. Essorés et recristallisés dans un mélange d'alcool et d'éther, les cristaux fondent à 215° (corr.) au tube capillaire. On ne peut pas prendre le point de fusion au bloc Maquenne, puisque le cuivre est attaqué par le brome.

Dosage de brome, 51,92 o/o ; théorie, 51,95 o/o pour $C^4H^{12}NBr$; 60 g. de bromo-œnanthol ont donné 43 g. de cristaux au bout de 24 heures.

La solution étherée donne à la distillation très peu de produit de tête. Au bout d'un jour de réaction, on ne retrouve pas de bromo-œnanthol. La masse principale passe de 105° à 110° sous 12 mm. Elle contient encore un peu de bromhydrate qui s'élimine au cours des rectifications. Les dernières traces sont enlevées par un lavage à l'eau. Le produit rectifié a une densité de 0,860 à 22°. Pour le purifier on le dissout dans l'acide chlorhydrique dilué, on lave à l'éther, on libère par la potasse, on sèche et on rectifie à nouveau. Voici ses constantes :

Eb. = 107° sous 12 mm , 225° sous 760 mm. ; $d^{22} = 0,853$; $n^{22} = 1,4352$.

réfraction moléculaire trouvée, 56,62 ; calculée, 56,95.

Analyse (1) :

Trouvé. . .	C 70,4 o/o	H 12,42	N 7,2 o/o
Calculé pour			
$C^{11}H^{23}NO$.	71,3 o/o	12,4 o/o	7,57 o/o

Le produit résiste à deux heures d'ébullition avec de la

(1) Cette analyse a été effectuée sur une fraction de densité de 0,861. L'échantillon le mieux purifié et mis de côté pour une nouvelle analyse s'est trouvé décomposé au moment de l'utilisation.

potasse alcoolique. Il réduit rapidement à chaud le nitrate d'argent ammoniacal et la liqueur de Fehling.

Dilué d'un volume d'éther et agité avec une solution de bisulfite de soude, il ne donne pas de précipité, mais forme trois couches liquides. Le lendemain on voit apparaître une masse cristalline transparente.

Le réactif de Schiff donne une coloration rose, devenant rouge intense au bout de quelques heures. La coloration ne se produit qu'avec un réactif très sensible.

Chlorhydrate.

L'acide chlorhydrique en solution éthérée donne un précipité pulvérulent, peu stable dans le milieu où il se forme. Il se colore rapidement en rose puis en rouge-brun. Il est insoluble dans l'éther et l'éther de pétrole, mais très déliquescent à l'air et extrêmement soluble dans l'alcool, l'acétone, le chloroforme. Une fois dissous, l'éther le précipite en liquide. Je n'ai pu trouver aucun solvant propice pour le faire cristalliser. Un échantillon dont le dosage de chlore atteste la pureté (trouvé : 16,0 o/o ; calculé : 16,1 o/o) a fondu à 73°. Les difficultés de cristallisation m'interdisent d'affirmer que c'est là le point de fusion exact.

Il est surprenant de constater que ce chlorhydrate est distillable dans le vide et cristallise dans le récipient de condensation.

Oxydation.

10 g. de diéthylamino-œnanthol sont ajoutés à une solution de 25 g. d'azotate d'argent dans un litre d'eau, additionnée de 10 g. de soude et d'ammoniaque en quantité juste suffisante pour tout dissoudre. Au bout de deux jours le ballon est argenté et une masse d'argent spongieux se dépose à l'intérieur. Le liquide filtré est lavé à l'éther, puis acidulé. On extrait à l'éther et on chasse le solvant. Le résidu cristallise partiellement. Les cristaux purifiés par cristallisa-

tion dans l'éther de pétrole, fondent à 64° . Un titrage acidimétrique à la baryte donne un poids moléculaire de 149 (théorie 146 pour l'acide α -oxy-*œnanthylrique*). Le sel de baryum séché dans le vide sulfurique, subit dans l'étuve à 150° une perte de poids de 2,04 o/o (théorie 2,02 o/o pour $1/2 \text{ H}_2\text{O}$). Un dosage de baryum donne 31,9 o/o (théorie 32,1).

Cet acide est connu. Son sel de baryum n'avait jamais été obtenu. Il cristallise avec une demi-molécule d'eau, ce qui est conforme aux observations faites sur ses homologues inférieurs. On attribue en effet la même hydratation à l' α -oxybutyrate et à l' α -oxy-caproate de baryum.

Le liquide provenant de l'essorage des cristaux de l'acide-alcool, distille à 102° sous 15 mm. Il fond à -8° . J'en ai préparé le sel de baryum pour montrer que c'est bien de l'acide *caproïque*.

Dosage de baryum, 37,2 o/o ; théorie, 37,4 o/o.

c) *Ethylamine*. — La réaction se passe comme avec la diéthylamine. Le mélange chauffe, et au bout d'une heure il y a un abondant dépôt de cristaux en paillettes qui sont du bromhydrate d'éthylamine.

En filtrant au bout de 24 heures et en distillant, on ne trouve plus d'*œnanthol*. Il reste un liquide se décomposant à la distillation. On n'y rencontre aucun produit pouvant correspondre à l'éthylamino-*œnanthol*. Le premier palier très vague qu'on aperçoit se trouve à 160° - 170° sous 15 mm. C'est un produit aminé. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique.

d) *Ammoniac*. — Une solution saturée d'ammoniac dans l'éther anhydre, contenant environ un quart de molécule par litre, donne rapidement à froid un précipité blanc extrêmement ténu, traversant les filtres. Ce précipité ne contient aucune matière organique. C'est du bromure d'ammonium.

Dosage de brome, 81,4 o/o ; théorie, 81,5 o/o.

L'étude de la solution ne donne en dehors d'un peu de bromo-*œnanthol* aucun produit distillable.

CHAPITRE III

RÉACTIONS ANORMALES

1. Organo-magnésiens.

a) *Bromo-pentanal*. — 42 g. de bromo-pentanal sont ajoutés goutte à goutte à un excès de bromure d'éthylmagnésium. La réaction, énergique au début, devient calme dans la suite et le liquide se sépare en deux couches. Après le traitement habituel, on soumet le produit à la distillation fractionnée. Au bout de plusieurs tours de distillation, je n'ai pu trouver qu'un seul produit correspondant à un palier net aux environs de 140° . Il réagit sur le sodium et fixe énergiquement le brome. Sa densité est de 0,804. En l'attaquant ensuite par le sodium, j'ai pu détruire les impuretés et isoler un nonène :

Eb. = 144° (corr.) ; $d^{21} = 0,742$; $n^{21} = 1,4259$.
réfraction moléculaire trouvée, 43,50 ; calculée, 43,29.

Analyse :

Trouvé. . .	H = 14,31 0/0	C = 85,0 0/0
Calculé. . .	14,36 »	85,6 »

Un deuxième palier assez vague se trouve vers 80° sous 13 mm. et correspond à un corps bromé, la densité étant plus grande que 1.

b) *Bromo-céanthol*. — Pour éviter autant que possible les réactions secondaires, j'ai refroidi le bromo-céanthol à -10° , et j'y ai fait tomber goutte à goutte un peu moins que la quantité équivalente de bromure de méthyl-magnésium.

Après addition d'eau, la magnésie est dissoute dans le chlorure d'ammonium. On évite ainsi l'emploi d'un acide qui risquerait de déshydrater l'alcool formé. La distillation m'a permis d'isoler quatre produits. Ayant opéré sur une demi-molécule d'aldéhyde primitive, dont une partie est restée inaltérée parce que j'ai employé un excès, je n'ai isolé finalement que de faibles quantités de chacun des corps. La purification a été fort délicate.

A) *nonène*, isolé avec un rendement d'environ 5 o/o :

Eb. = 42° sous 14 mm. ; 146° (corr.) sous 760 ; $d^{16} = 0,738$;
 $n^{16} = 1,4243$;
 réfraction moléculaire trouvée 43,59 ; calculée 43,29.

Combustion :

Trouvé. . .	H = 14,20 o/o	C = 85,3 o/o
Calculé. . .	14,36 »	85,6 »

Une oxydation permanganique, effectuée sur peu de matière a donné un acide bouillant à 200°-205°. Un titrage à la baryte a donné un poids moléculaire de 122. C'est de l'acide caproïque. Le carbure semble donc avoir la structure suivante :



B) *cétone*, obtenu avec un rendement voisin de 20 o/o.

Après l'avoir isolé par distillation, on le purifie par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfiteque.

Eb. = 64° sous 12 mm. ; 173° (corr.) sous 760 ; $d^{16} = 0,823$;
 $n^{16} = 1,4196$;
 réfraction moléculaire trouvée, 39,31 ; calculée, 39,15.

Elle donne une semicarbazone fondant à 123°.

Une oxydation par l'acide azotique donne un acide bouillant à 103° sous 12 mm., à 208° (corr.) sous 760 mm. ;
 $d^{19} = 0,946$; $n^{19} = 1,4207$; réfraction moléculaire trouvée, 31,11 ; calculée 31,44 pour l'acide caproïque.

C'est donc la méthyl-hexyl-cétone, déjà connue (Moureu et Delange, *Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 29, 1903, p. 675).

C) *alcool*. Cet alcool est difficile à purifier. D'une part il bout presque au même point que le bromo- α -nanthol. J'ai pu le débarrasser de cette impureté par une attaque modérée au sodium qui détruit le produit bromé et laisse subsister la majeure partie de l'alcool. D'autre part chaque nouvelle distillation donne des produits de tête qui sont du nonène. Cela indique que l'alcool est tertiaire. C'est le *diméthylhexylcarbinol*.

Constantes de l'alcool :

Eb. = 81° sous 13 mm. ; $d^{19} = 0,823$; $n^{19} = 1,4299$.
réfraction moléculaire trouvée, 45,20 ; calculée, 45,29.

Combustion :

Trouvé. . . .	H 13,6 0/0	C 74,2 0/0
Calculé	13,9 »	74,9 »

D) *Monobromhydrine*. — On obtient un dernier palier, contenant le produit d'une réaction normale sur la fonction aldéhyde.

Eb. = 106° - 107° sous 12 mm. ; $d^{16} = 1,207$; $n^{16} = 1,4751$;
réfraction moléculaire trouvée, 48,76 ; calculée, 48,43 ;
dosage de brome, 38,20 0/0 ; théorie, 38,28 0/0 pour $C^8H^{17}BrO$.

2. Organo-zinciques.

Ayant préparé un excès d'iodure de zinc-méthyle refroidi dans la glace, j'ai ajouté 35 g. de bromo- α -nanthol. Il ne se produit pas de réaction visible, ni précipité, ni dégagement sensible de chaleur. Après avoir laissé revenir pendant quelques heures à la température ambiante, on termine par une ébullition de l'éther au réfrigérant ascendant. Le traitement ordinaire, a permis de recueillir par distillation environ 10 g. de méthylhexylcétone. Elle était reconnaissable à son odeur caractéristique, identique à celle du même produit, isolé après action du composé magnésien. Voici les constantes obtenues :

Eb. = 63° sous 12 mm. F. = -20° ; $d^{21} = 0,818$.

J'en ai également préparé la semicarbazone. Elle fond à 121° au bloc Maquenne.

Cette cétone est d'une purification délicate et possède une tendance persistante à jaunir. Malgré de nombreuses distillations, je n'ai pu l'obtenir aussi parfaitement incolore que l'échantillon que m'a fourni la réaction du composé organomagnésien.

La distillation des produits de la réaction du composé zincique donne en plus des résidus, passant vers 150° et au delà sous 12 mm. Ils sont d'un jaune intense. Je n'ai pas pu en tirer de corps défini.

3. Hydrate des métaux lourds.

a) *Hydrate de plomb.* — 17 g. de bromo-céanthol fraîchement purifié par l'intermédiaire de sa combinaison bisulfite, sont ajoutés à 20 g. d'hydrate de plomb fraîchement précipité, en suspension dans environ 200 g. d'eau. Les deux produits plus lourds que l'eau tombent au fond, se mélangent et commencent à réagir. Il se produit un léger échauffement local au fond. On plonge le ballon dans un bain de paraffine et on fait bouillir au réfrigérant ascendant pendant une demi-heure. En recueillant dans l'éther les produits de la réaction, tant la partie aqueuse que le dépôt de bromure de plomb, on obtient un liquide qui ne peut être que l'*acide céanthylique* :

Eb. = 115°-116° sous 11 mm. ; F. = - 11° ; $d^{17} = 0,920$; $n^{17} = 1,4262$;

réfraction moléculaire trouvée, 36,21 ; calculée, 36,06 ;

dosage acidimétrique à la baryte : poids moléculaire trouvé, 142 ; calculé, 140 ;

le sel de baryum est un peu soluble dans l'alcool bouillant ;

dosage de baryum 34,9 o/o ; théorie, 34,7 o/o.

En acidulant le résidu solide de bromure de plomb et en extrayant à nouveau à l'éther, on retire encore quelques gouttes du même acide.

b) *Oxyde d'argent*. — Le bromo- α -nanthol ajouté goutte à goutte à de l'oxyde d'argent fraîchement précipité et recouvert d'eau, détermine une réaction assez énergique. On achève par une courte ébullition, et on extrait les produits. On isole ainsi un acide identique au précédent.

4. Bromure d'acide.

50 g. d'acide α -nanthylique sont chauffés avec la quantité théorique de tribromure de phosphore, d'abord au bain-marie, puis jusqu'à 140°. On filtre pour se débarrasser de la masse orangée des produits phosphoreux formés, et l'on distille. On recueille 55 o/o de bromure d'acide, puis de l'acide inaltéré. Voici les constantes du produit rectifié :

Eb. = 80° sous 12 mm. ; $d^{18} = 1,211$; $n^{18} = 1,4605$;
réfraction moléculaire trouvée, 43,70 ; calculée, 42,38.
dosage de brome, 40,9 o/o ; théorie, 41,4 o/o.

Cette exaltation de la réfraction moléculaire ne semble pas due uniquement à la présence d'impuretés. Il est vrai qu'on ne connaît suffisamment aucun bromure d'acide pour pouvoir vérifier ce fait, mais le chlorure d'heptanoyle présente également une exaltation (40,04 au lieu de 39,40).

Ce bromure fume énergiquement à l'air et attire l'humidité extrêmement vite. Il est bien difficile de l'avoir pur. On a toujours une densité trop faible et un défaut de brome.

Le bromure d'acide, versé dans l'eau, tombe au fond et réagit vite. Au bout de quelques minutes déjà, le produit surnage.

Essai d'attaque par le chlorobromure de phosphore. — L'essai a été réalisé dans les mêmes conditions que l'action sur le bromo- α -nanthol, le produit a été lavé dans un fort

excès d'eau glacée, alcalinisée par de la potasse. Il reste une quantité insignifiante de produit, plus léger que l'eau et ne distillant que vers 160° sous 12 mm. Il ne s'est donc formé aucun produit bromé.

Il est bien évident, et l'expérience le confirme, que le bisulfite de soude ne donne aucune combinaison solide avec ce bromure d'acide.

CHAPITRE IV

PRÉPARATION DES BROMURES DE VINYLE

Les tribromures $R-CHBr-CHBr^2$ (voir page 54) se préparent facilement et avec des rendements pouvant dépasser 60 o/o en produit réellement isolé par distillation. Il ne semble pas possible de passer directement de l'acétal au tribromure, car même en employant un fort excès de chlorobromure de phosphore dans la préparation du bromo-œnanthol, je n'ai pas pu obtenir de quantité appréciable de tribromure. C'est probablement la présence d'une grande quantité de produits phosphoriques qui empêche la réaction.

Ayant isolé le tribromure, on l'attaque par la poudre de zinc dans l'alcool. Il faut avoir soin de faire réagir le corps halogéné par petites fractions. Si l'on opère trop vite, la réaction, lente à se produire, se déclanche brusquement et devient violente. D'une part, il se forme alors des goudrons, d'autre part, on risque des pertes de matière par projection.

Les produits obtenus :



sont des mélanges d'isomères géométriques, cis et trans, leurs points d'ébullition sont pour cela assez peu nets.

Voici les produits obtenus :

1-Bromo-1-Heptène :

Ce corps a été obtenu dans un bon état de pureté et se trouve identique à celui que j'avais obtenu antérieurement à partir du dibromure d'œnanthylidène.

Eb. = 54^0 - 56^0 sous 11 mm. 165 - 167^0 sous 760 ; $d^{21} = 1,1581$;
 $n^{21} = 1,4612$;
 réfraction moléculaire trouvée, 41,95 ; calculée, 41,80.

Il a été obtenu par Bruylants (*Berichte chem. Ges.*, 8, 1875, p. 409) probablement à l'état impur. Il indique comme point d'ébullition 165^0 sous la pression atmosphérique.

1-Bromo isopentène :

Ce corps a été obtenu en faible quantité et moins pur que le précédent.

Voici les constantes obtenues :

Eb. = 110^0 - 114^0 ; $d^{19} = 1,248$; $n^{19} = 1,4580$;
 réfraction moléculaire trouvée, 32,57 ; calculée, 32,60.

Bruylants (*loc. cit.*, p. 407) indique comme point d'ébullition 110^0 - 111^0 .

2. Action du sodium.

On emploie du sodium pulvérisé. Pour éviter la présence de soude, on commence par préparer du xylène anhydre en le distillant sur du sodium. Puis on fait fondre du sodium au sein du xylène et on l'aspire avec une pipette spéciale, en verre mince et à diamètre assez grand. Quand on a eu soin de la chauffer préalablement, il est facile d'y maintenir le métal liquide assez longtemps pour le transporter dans un deuxième ballon contenant également du xylène chauffé. On a ainsi un sodium qui à aucun instant n'a été au contact de l'air et qui est bien pur. Ensuite on chauffe jusqu'à ébullition du xylène, on bouche le ballon et l'on agite violemment pendant une minute. On dépose le ballon et l'on a soin de n'y plus toucher jusqu'à solidification complète, puisque les grains s'agglomèrent très facilement au voisinage du point de fusion. On obtient ainsi des grains dont le diamètre moyen est de quelques dixièmes de millimètre.

On peut, lorsque c'est utile, remplacer le xylène par le

benzène ou l'éther en décantant le xylène et en lavant le sodium par décantation avec le nouveau solvant.

On fait tomber le bromure vinylique par petites portions dans le sodium maintenu à la température ordinaire, si l'on a affaire à un hexène, heptène ou octène bromé. On chauffe au bain-marie vers 60° lorsqu'on utilise un homologue inférieur.

La réaction se déclanche rapidement. On voit le sodium se boursouffler et devenir d'un bleu foncé intense (On obtient ce même aspect en effectuant la synthèse de Würtz). En décantant le solvant et en lavant plusieurs fois la masse, on obtient après distillation :

1^o Un liquide qui est le carbure éthylénique correspondant, mélangé de carbure acétylénique vrai ;

2^o Une petite quantité de goudrons, distillant sans palier net et contenant des carbures non saturés.

Ayant toujours opéré avec un excès de sodium, je n'ai jamais retrouvé de produit bromé.

La masse solide devient instantanément jaune-brun par addition d'un peu d'eau. Après s'être débarrassé de l'excès de sodium par action de l'eau, on extrait à l'éther et on trouve encore une faible quantité de liquide, renfermant les mêmes constituants que le produit décanté. La proportion d'acétylénique est plus grande.

Dans un bromo-hexène, mélange de $C^6H^9CBr = CH^2$ et $C^6H^9CH = CHBr$ où le premier domine, on a recueilli directement pour une molécule de bromure 0,60 de carbure, distillant de 61° - 63° .

En ajoutant à 1 cm³ de liquide un excès d'azotate d'argent alcoolique et en pesant le précipité, on y a dosé le carbure acétylénique. Il y en a 0,03.

La décomposition du résidu par l'eau a donné un produit passant de 65° - 70° . La quantité totale est de 0,13 dont 0,11 d'acétylénique.

Les constantes de l'hexène sont :

Eb. = 62^o.63^o ; $d^{21} = 0,678$; $n^{21} = 1,3882$;

réaction moléculaire trouvée, 29,50 ; calculée, 29,44.

Le bromoheptène $C^5H^{11} - CH = CHBr$ a donné des résultats très voisins.

Le bromo-heptène $C^5H^{11} - CBr = CH^2$ par contre, conduit à des proportions différentes :

12 g. de bromure ont fourni au total 4 g. 6 d'heptène ce qui correspond à un rendement de 67 o/o. Ce liquide, additionné d'azotate d'argent n'a donné qu'un précipité minime (0 g. 043). Il n'y a donc ici pratiquement pas de carbure acétylénique formé.

Cette absence presque totale d'acétylénique n'est pas fortuite, mais semble liée à la position 2 du brome. En effet, le bromo-pentène $C^3H^7CBr = CH^2$ m'a donné le même résultat.

Cette réaction avait été observée dans le cas d'un dérivé chloré par Delacre (*Bull. Soc. chim.*, 3^e série, 35, 1906, p. 345). Cet auteur avait ajouté au sodium quelques gouttes d'eau pour obtenir la réaction.

3. Action du magnésium.

Quand on fait bouillir une solution étherée d'un bromure vinylique avec du magnésium activé préalablement par un peu de bromure d'éthyle, on voit bientôt une réaction se déclencher. On peut alors souvent maintenir l'ébullition en ajoutant de nouvelles portions de bromure. A froid la réaction ne progresse pas.

On ne tarde pas à constater la formation de deux couches.

On peut alors suivre l'évolution du magnésien en prélevant de temps en temps 1 cm³ de liquide et en le dosant à l'iode (méthode de Job et Reich, *Bull. Soc. chim.*, 4^e série, 33, p. 1414). Voici le résultat d'une expérience, effectuée sur le mélange des deux bromo-hexènes :

Concentration en molécules par litre.

Heures	<u>1/2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>15</u>
Couche supérieure .	0,03	0,08	0,26	0,25	0,26	0,26
Couche inférieure .				0,37	0,41	0,42

On constate que la concentration tend vers une limite.

Le rendement total d'après le dosage à l'iode est d'environ 20 o/o.

Avec le 2-bromoheptène on a eu, au bout de trois heures, une couche supérieure de 215 cm³ dosant 0,31 et une inférieure de 105 cm³, dosant 0,85. La quantité totale correspondait à 35 o/o.

Avec son isomère C⁵H¹⁴CH=CHBr, la réaction s'amorce plus difficilement et les concentrations obtenues sont plus faibles.

Une expérience sur le 2-bromoheptène a été conduite dans l'oxyde de butyle, afin de pouvoir rechercher l'heptène par distillation directe. Ayant opéré sur un cinquième de molécule, j'ai recueilli 3 g. d'heptène ce qui fait 15 o/o. Après addition d'eau au magnésien, la distillation des produits m'a encore fourni 7 o/o d'heptène.

L'addition d'eau m'a toujours fourni de la magnésie d'une part, un mélange de carbures de l'autre.

La distillation de ce mélange donne :

1° Le carbure éthylénique correspondant au bromure (hexène ou heptène) avec un rendement voisin de 20 o/o ;

2° Des résidus, bouillant haut, sans palier net, et étant d'après leurs densités et leurs facultés d'absorber du brome, des carbures non saturés.

Dans une expérience, j'ai dosé la quantité de magnésie précipitée par l'eau. Le titrage par l'acide sulfurique m'a donné 76 millimolécules de MgBrOH, alors qu'un dosage à l'iode effectué avant l'action de l'eau, m'avait donné 77.

Tous les autres essais de réaction m'ont donné des résultats négatifs. Les réactifs employés ont été :

le bromure d'allyle,

le trioxyméthylène,

le chlorure d'acétone,

le gaz carbonique.

Dans tous les cas, les réactifs à l'état pur additionnés au réactif n'ont indiqué qu'une faible diminution en magnésium, et dans aucun cas je n'ai pu isoler un produit pur.

Dans le cas du gaz carbonique, j'ai effectués quelques essais de distillation du gaz par le magnésium. Dans les produits de la réaction, il y a eu des parties solubles dans le pétrole, mais correspondant à des poids moléculaires élevés et ne donnant pas de produit pur isolable.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Polarité des molécules.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4^e Mai 1928.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

